

Skutterudite 열전재료에 관한 ReSEM의 연구개발

Recent Researches on Skutterudite Thermoelectric Materials in the ReSEM

김일호[†], 이정일, 어순철

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터(ReSEM)
(ihkm@chungju.ac.kr[†])

최근 고체물리학과 재료과학의 발달과 더불어 우수한 열전특성을 갖는 신소재 개발에 박차를 가한 결과, skutterudite, clathrate, half-Heusler 등의 결정구조를 갖는 물질이 열전특성 향상에 획기적으로 기여할 수 있다는 가능성이 제시되어, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Skutterudite는 단위격자 안에 8개의 TX₃ group(T 천이원소, X 니코켄원소)을 포함하고 있어 격자 열전도도의 감소에 의한 열전 에너지 변환특성의 향상이 기대되는 결정구조이다. 9가지의 2원계 skutterudite의 조성변화, 고용체 형성, 도핑, 층진 등의 방법으로 다양한 형태의 연구가 진행되고 있다. 본 심포지엄에서는 산업자원부 지역협력연구센터(RRC) 육성사업의 일환으로 “친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터(ReSEM Research Center for Sustainable ECo-Devices and Materials)”에서 진행중인 skutterudite 열전소재에 대한 연구개발 내용을 소개하고자 한다.

1. Arc Melting으로 제조된 Skutterudite CoSb₃의 열전 특성

원소 상태의 Co와 Sb를 Ar 분위기에서 60초 동안 아크 용해하였다. 조성의 균질화와 편석을 방지하기 위하여 5회에 걸쳐 재용해한 후, 300~800°C 온도범위에서 24시간 동안 진공열처리를 하였다. 400°C에서 24시간 동안 열처리한 경우 건전한 미세조직을 유지하였지만, 500°C이상에서 열처리하면 void와 crack이 발생하였다. 이것은 열처리와 냉각하는 동안 상전이로 인한 열팽창과 상분해에 기인한 것으로 사료된다. 400°C의 열처리에 의해 CoSb₃의 합성이 성공적으로 이루어졌으며, 열전특성의 온도 의존성을 조사한 결과, CoSb₃는 p-type 전도성과 진성반도체의 성질을 나타내었다. 400°C에서 24시간 열처리한 경우, 약 300°C 측정온도에서 Seebeck 계수 225 μV/K, 전기전도도 250 Ω⁻¹ cm⁻¹ 및 power factor(PF) 13 μW/cm K²의 성능을 나타내었다.

2. Induction Melting으로 제조된 Co_{1-x}Nb_xSb₃의 열전 특성

원소상태인 Co, Sb 및 Nb를 원하는 조성으로 혼합하여 Ar 분위기에서 유도 용해하였다. 상변화, 균질화 및 도펀트의 활성화를 위해 400°C에서 2시간 동안 진공 열처리한 후 300K~600K 온도범위에서 열전특성을 측정 평가하였다. 유도 용해 및 적절한 후속 열처리공정에 의해 δ-CoSb₃ 단상을 성공적으로 얻을 수 있었다. Seebeck 계수가 모두 양(+)의 값을 나타내었고, 이로부터 Nb 원자가 Co 원자를 치환함에 의해 p-type 도펀트(억셉터)로 작용함을 알 수 있었다. 전기전도도는 온도가 증가함에 따라 감소하다가 다시 증가하였으며, 이것은 금속성과 반도체성이 혼합된 온도 의존성을 의미한다. 또한 전기전도도는 온도가 증가함에 따라 Nb 도핑 효과가 증가하였다. Nb의 도핑량이 증가할수록 Seebeck 계수의 최대값을 보이는 온도가 고온쪽으로 이동하여, 열전 power factor의 최대값을 나타내는 온도도 고온쪽으로 이동하였다. 이는 Nb의 도핑에 의해 열전 특성의 향상 및 고온용 열전재료로서의 성능 향상이 가능함을 의미한다.

Acknowledgement: 본 연구는 산업자원부의 지역협력연구센터 육성사업의 지원에 의해 수행되었습니다.