

고성능 다공성 세라믹 담체의 개발

김준규, 신현철*, 심재황*, 조원승*, 오재희*
 인하대학교 소재연구소, *인하대학교 재료공학부

1. 서 론

최근 다기능, 신기능 및 복합기능을 가진 나노 신소재의 창출이 다방면으로부터 요구되고 있는 실정이다. 복합기능을 갖는 신소재 개발수단의 하나로서 다공성 재료(담체)가 갖는 높은 충전특성과 미세구조 제어기술을 이용하여 담체내에 자성체, 도전체, 광 촉매 등의 나노 분말 혹은 유기분자 및 염료 등의 기능성 충전재를 첨가시키는 방법이 있다. 이 방법을 이용하여 다기능 혹은 신기능을 갖는 최첨단 신소재의 창출이 가능할 것으로 기대된다.

다공성 담체 재료가 갖는 높은 충전성을 이용한 고성능 담체를 개발하기 위해서는 기능성 분말의 고정화기술, 신기능 창출에 적합한 기공구조의 설계 및 제어기술의 확립, 기공구조의 열적·화학적·구조적 안정성, 고성능 담체 재료에 적합한 제조법의 개선 등에 관한 체계적인 연구가 필요하다. 따라서, 필자들은 절연성의 알루미나 세라믹, 반도체성의 티탄산 바륨 등의 재료에 대하여 다공성 담체의 제조기술을 체계적으로 조사하고 있으며, 최종적으로는 절연성, 반도체성을 갖는 다공성 담체내에 페라이트 기능성 분말 등을 충전하여 신기능 재료를 창출하기 위한 학제간 공동연구를 수행하고 있다.

본 특집호에서는 각종 다공성 재료의 현황 및 응용 등에 대해서는 많은 전문가들이 상세히 기술하므로 본고에서는 다공성 재료의 제조법과 응용분야에 대해서는 간단히 소개한 후, 필자들이 최근에 연구한 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 다공성 알루미나에 관한 결과와

BaTiO₃계 및 FeSi₂계의 반도체성 재료에 기공을 도입하여 PTCR특성과 열전특성을 향상시킨 결과에 대하여 소개하기로 한다.

2. 다공성 세라믹의 제조법, 응용분야 및 특성

다공성 세라믹은 경량성, 저밀도 특성, 낮은 열 전도도에 의한 단열성, 큰 비표면적과 열충격 저항성 등의 우수한 특성을 가지고 있으므로 각종 산업분야에 응용되고 있다.

Fig. 1에 현재 응용되고 있는 다공성 세라믹의 기공크기^{1,2)}를 나타내었다. 기공 크기는 IUPAC(The International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 정한 바와 같이 20Å이하의 마이크로 기공, 20~500

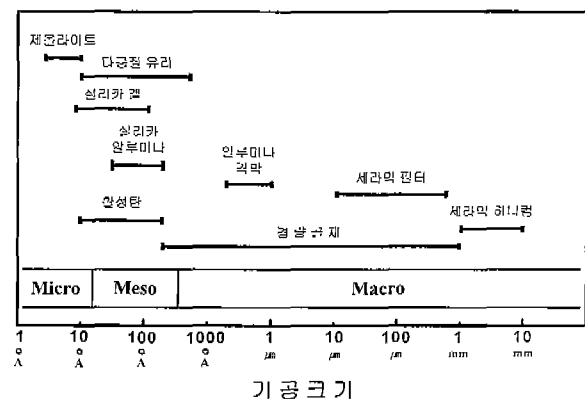


Fig. 1. 다공성 세라믹의 응용분야별 기공크기.^{1,2)}

Table 1. 다공성 세라믹스의 제조방법, 특징 및 응용^{3,4)}

제조 방법	특 징	기공 크기 기공률 및 형태	응 용
입자충전법	<ul style="list-style-type: none"> · 제조공정 간단 · 출발입자 크기에 의해 기공크기 결정 · 고온소결을 필요 비경제적 · 기공크기 및 기공률 제어 곤란 	<ul style="list-style-type: none"> · 0.1~600 μm · 기공률 40% 이내 · 고립기공 형태 	<ul style="list-style-type: none"> · 크로마토그래피 매체 · 촉매용 담체
고분자 스폰지법	<ul style="list-style-type: none"> · 기공률이 높은 반면 강도가 낮음 · 고분자 분해 공정에 장시간 소요 	<ul style="list-style-type: none"> · 100 μm~5 mm · 기공률 90% 내외 · 망목구조 형태 	<ul style="list-style-type: none"> · 유체 투과용 필터 · 용융금속필터
발포법	<ul style="list-style-type: none"> · 기공률 및 기공의 크기 조절 용이 · 대표적인 다공체 제조방법 	<ul style="list-style-type: none"> · 수십~수백 μm · 기공률 80% 내외 · 연속기공 형태 	<ul style="list-style-type: none"> · 가스필터, 수막재료
기공 전구체법	<ul style="list-style-type: none"> · 공정이 간단하고 경제적 · 기공형성이 용이하나 강도가 낮음 · 기공크기는 전구체 크기, 함량에 좌우 	<ul style="list-style-type: none"> · 수십~수백 μm · 기공률 70% 내외 · 연속기공 형태 	<ul style="list-style-type: none"> · 수막재료, 열교환재료 · 촉매 담체
졸겔법	<ul style="list-style-type: none"> · 고 균질, 고 순도의 출발물질이 요구됨 · 제조공정이 복잡하며, 제조단가 비쌈 · 유기용매 취급 	<ul style="list-style-type: none"> · 2~100 nm · 기공률 90% 이내 · 고립기공형태 	<ul style="list-style-type: none"> · 마이크로 필터, 센서 · 유·무기 복합광학 재료

Å의 메소 기공, 500 Å이상의 매크로 기공으로 분류할 수 있다.²⁾ 다공성 재료내의 기공크기는 응용분야에 따라 다름을 알 수 있으며, 대부분 메소 기공 및 매크로 기공으로 구성되고 있음을 알 수 있다.

다공성 세라믹의 제조법으로는 Table 1에 나타낸 바와 같이, 입자 충전(소결)법, 졸겔법, 기공 전구체법, 발포법, 고분자 스폰지법 등이 있다. 각 제조방법에 따라 미세조직내에 존재하는 기공의 형상, 크기, 분포 및 기공률 등이 상이하므로 응용분야도 다르다.^{3,5)}

입자 충전법은 일반적으로 기공크기가 약 0.1~600 μm 이고 기공률이 약 40% 이하인 특성을 이용하여, 촉매 담체, 가스 센서 등의 용도로 사용되며.³⁾ 고분자 스폰지법은 주로 망목 구조(reticulated structure)형태의 세라믹을 제조하는 방법인데 원료 분말을 슬러리화하고 슬러리내에 고분자 스폰지를 함침하여 탈지, 소성한 후 유기물이 타고남은 자리가 연속상의 기공으로 존재하도록 하여 제조한다. 이와 같이 제조된 다공성 세라믹은 조대 기공을 가진 개방셀 구조를 얻을 수 있어, 용융 금속 필터 등의 유체 투과효율이 높은 특성을 이용한 용도로 사용된다.^{6,7)}

발포법은 미립의 세라믹 원료분말과 분산제, 결합제, 경화제, 거품안정제 등이 포함된 수계 세라믹 슬러리내

에 발포제를 혼합 후 형틀 내에 주입하고, 일정한 조건을 유지하여 발포시킨 후 건조하여 소성하는 과정을 거쳐서 간단하고 경제적으로 개방셀 또는 닫힌 기공이 존재하도록 소결체를 제조한다. 또한, 기공 전구체법은 크기와 밀도차가 큰 기공 전구체를 세라믹 분말과 동시에 분산하여 인공적으로 기공을 형성해주는 방법으로 최근 많이 사용되고 있는 방법이다. 입자크기가 큰 기공 전구체와 미세한 입자크기의 세라믹 분말이 충전될 때 기공 전구체의 직접적인 접촉이 없으면 기공은 대부분 폐기공 상태의 공동을 가지게 되며 기공 전구체의 양이 점점 증가하게 되면 접촉의 빈도수가 증가하고 개기공이 점진적으로 증가하게 된다.⁸⁾

이상과 같이 다양한 방법들에 의해 제조된 다공성 세라믹은 Table 2에 정리한 바와 같이, 기공구조가 갖는

Table 2. 다공성 세라믹의 특성을 활용한 응용분야

특 성	응 용 분 야
저밀도·고기공 · 단열성	단열재, 내화물, 연식숯들, 흡음재, 경량건축재, 생체재료
유체 투과성	용융금속필터, CO ₂ 분리막, 분진제거, 분자체, 정수
높은 비표면적	흡착제, 배기가스 정화용, 이온 교환수, 센서, 미생물 담체
높은 충전성	신기능 나노 복합재료

(1) 저밀도·고기공·단열성, (2) 유체 투과성, (3) 높은 비표면적, (4) 높은 충전성 등의 특성을 최대한 활용한 것이다. (1)~(3)의 특성을 활용한 다공성 세라믹에 대해서는 그동안 많은 연구가 수행되어 왔다. 그러나, (4)의 높은 충전성을 이용한 연구는 최근 광 기능성 졸겔 나노 하이브리드 재료⁹⁾, 도전성 금속을 도핑한 nanoporous 실리콘¹⁰⁾ 등이 일부 진행되고 있으나, 다양한 종류의 담체내에 페라이트 자성분말 등의 기능성 분체를 충전하여 신기능 혹은 복합기능을 창출해낼 수 있는 나노 복합 재료에 관한 연구는 국내·외적으로 시작단계에 있다.

3. 방전플라즈마 소결법에 의한 다공성 알루미늄의 고강도화 및 적층 기공구조화

다공성 알루미늄은 내열성, 내약품성, 상온 및 고온강도 특성, 경량성, 저밀도 특성, 열충격, 저항성 등의 우수한 특성을 가지므로 최근 미국, 일본 등의 선진국에서는 다공성 알루미늄의 제조기술 및 모듈화 기술 등에서 비약적으로 발전하여, CO₂ 가스 분리막(일, JFCC), 생활 폐수 및 하수정화용 분리막(일, Kubota사), 촉매담체, 흡음재, 경량건축재, 단열재 등의 환경보전을 비롯한 광범위한 산업분야에 널리 응용되고 있다.³⁻⁷⁾

한편, 다공성 알루미늄을 고온, 고압 등의 가혹한 환경에서의 담체 등으로 응용하는 것은 물론이고 다공성 담체내에 기능성 충전재를 효율적으로 충전하기 위해서

는 높은 기공률이 요구되나, 기공률 증가에 따른 기계적 강도의 감소가 불가피하다. 따라서 기능성 충전재를 고정하기 위해서는 높은 기공률을 가지며 동시에 우수한 기계적 강도를 겸비할 수 있는 새로운 공정 개발이 요구된다.

최근, 새로운 소결법의 하나로써 방전 플라즈마 소결법(SPS: Spark Plasma Sintering)이 있다. 이는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 직류펄스상의 에너지를 인가하여 분말 입자간 방전에 의해 순간적으로 발생하는 고온의 플라즈마 에너지와 자체 저항발열 에너지, 가압에 의한 기계적 에너지를 동시에 이용하며 입자 사이에서 발생한 방전플라즈마는 입자 표면을 정화하거나 활성화시키고, 전기장에 의한 확산 작용으로 소결을 촉진한다.¹¹⁾ 따라서 SPS공정의 특성상 입자간의 접촉점에서 소결이 급속히 진행하여 강고한 neck이 3차원적으로 형성되므로 기공률 대비 강도특성이 비약적으로 향상된 다공성 담체의 개발이 용이하다고 생각되었다. 필자들은 알루미늄에 기공 전구체로 흑연을 첨가한 후, 최적의 기공률 대비 강도를 발현하는 SPS 소결조건(승온속도, on-off 펄스비, 압력, 온도 및 유지시간) 및 기공 전구체 열분해조건을 조사하였다. 최적의 조건(승온속도; 80°C/min, on-off 펄스비; 12:2, 압력; 30 MPa, 온도; 1000°C, 유지시간; 3분)하에서 제조한 다공성 알루미늄을 850°C에서 5시간 가열하여 기공 전구체를 제거한 시편에 대해 기공률과 압축강도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타낸다. 예상한 바와 같이, 흑연 첨가량의 증가에 따라 기공률은 증가하

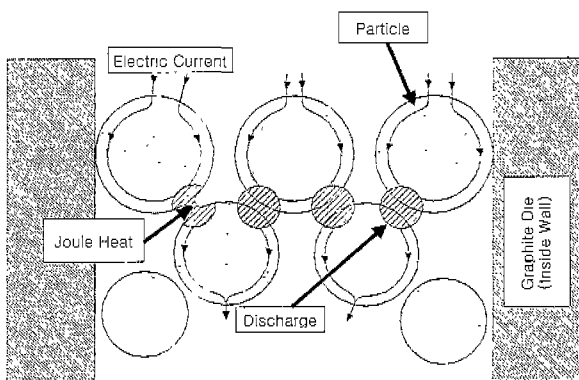


Fig. 2. 입자표면을 통한 펄스 전류의 경로와 입자간에서 발생하는 Joule 열과 방전 모식도⁵⁾

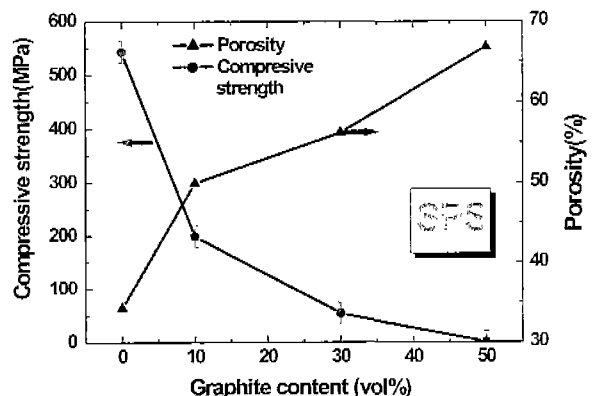


Fig. 3. SPS법으로 제조한 다공성 알루미늄의 기공률과 압축강도에 미치는 흑연 함량의 영향.

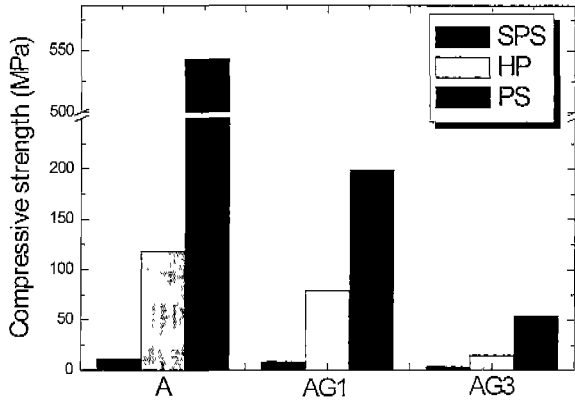


Fig. 4. 다공성 알루미늄의 제조법에 따른 압축강도 (A: 알루미늄, AG1: 알루미늄+10 vol% 흑연, AG3: 알루미늄+ 30 vol% 흑연)

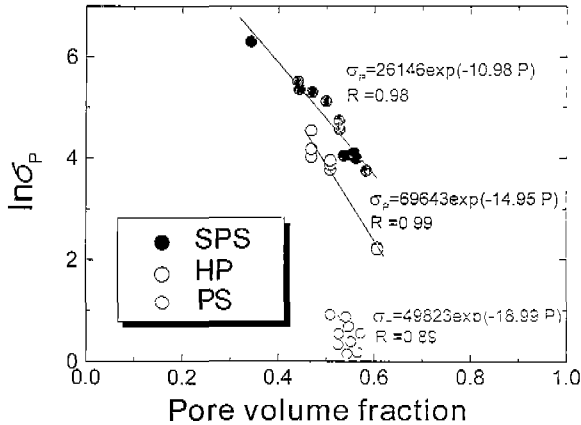


Fig. 5. 다공성 알루미늄의 압축강도와 기공분율.

고 압축강도는 감소하는 경향을 보였다. 위의 결과에서 주목할 점은 판상의 흑연을 10~30 vol% 첨가한 알루미늄 분말을 1000°C의 저온에서 3 min의 단시간 동안 소결을 하여 약 50~57%의 기공률에서 200~55 MPa 정도의 강도값을 나타낸 점이다. 이를 기존의 소결 방법들과 비교하기 위해 동일 조건에서 열간 가압소결법(HP)과 상압 소결법(PS)으로 시편을 제조한 후 각 소결 방법에 따른 압축강도를 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. SPS법으로 제조한 다공성 알루미늄은 상압 소결체에 비해 약 30배의 높은 값을 나타내고 있으며, 또한, HP법으로 제조된 소결체에 비해서도 약 4배의 높은 값을 나타내고 있다. Fig. 5에는 각 소결법으로 제조한 다공성 알루미늄의 기공률과 압축강도와의 관계¹²⁾를 나타내었다. 그

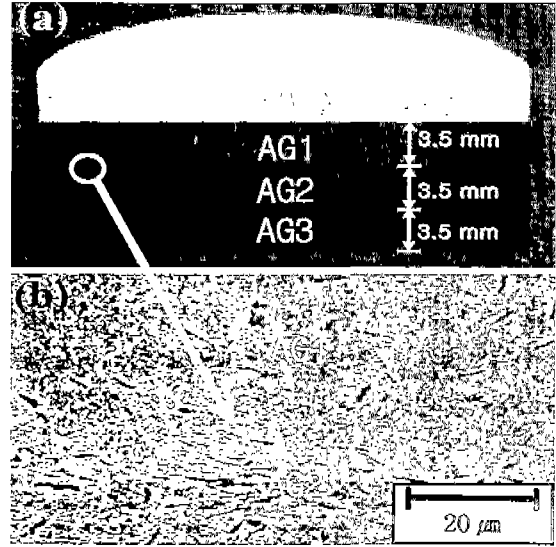


Fig. 6. 경사기공구조를 갖는 다공질 알루미늄(A: 알루미늄, AG1 알루미늄+10vol%흑연, AG2: 알루미늄+20vol%흑연, AG3 알루미늄+ 30vol% 흑연); (a)소결체의 단면, (b)소결체 내 계면조직.

림에서 동일한 기공률에서의 압축강도는 SPS로 제조된 시편의 경우가 가장 높았으며 특히, 주목할 점은 기공률 대비 강도 특성은 기공률이 높은 영역으로 갈수록 더욱 우수해짐을 알 수 있다.

다음으로 각기 다른 흑연 함량(0, 10, 20, 30 vol%)을 가진 분말을 적층한 후 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 소결체의 외관을 Fig. 6의 (a)에 나타내었다. 그림 (b)에는 흑연 열분해후의 대표적인 경계면을 나타내었다. 첨가된 흑연의 부피 분율이 증가할수록 단계적으로 기공률이 증가하는 적층 기공분포를 나타내고 있었으며, 각 조성간 경계면은 양호한 소결·접합 상태를 가지고 있음을 확인하였다. 이종재료의 적층시 열 팽창계수의 불일치에 따른 응력 발생으로 계면간 박리현상이 문제점으로 지적되고 있는데 본 실험에서는 계면간 박리는 관찰되지 않았다. 이상의 결과로부터, 높은 기공률과 동시에 고강도를 갖는 다공성 세라믹의 개발은 물론이고 마이크로~나노레벨 크기의 기공이 연속적으로 변하는 적층 기공구조 다공체의 제조에 있어서도 SPS 소결법이 유효함을 알 수 있었다. 현재 SPS법으로 제조한 다공성 세라믹의 파괴거동과 강도향상 원리의 규명에 대한 연구를 수행중에 있다.

Table 3. 다공성 BaTiO₃계 세라믹의 제조법에 따른 기공률

	제조방법	기공률(%)	입도(μm)	응용가능 분야	참고문헌
첨가	Graphite	~15	5~15	PTCR thermistor (PTCR jump: 10 ⁵)	13)
	PVA	~11	~30	PTCR thermistor (PTCR jump: 10 ⁴)	14)
	PVB	~10	1~3	PTCR thermistor (PTCR jump: 10 ⁵)	15)
합성	CuO	-	~22 nm	CO ₂ Gas sensor	16)
	La(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	~30	~1	Humidity sensor	17)
	La ₂ O ₃	~15	-	CO Gas sensor	18)
	부분산화 Ti 분말	~45	1~3	PTCR thermistor (PTCR jump: 10 ⁶)	19)
합성	옥수수 전분 (Corn-starch)	~45	3~4	PTCR thermistor (PTCR jump: 10 ⁶)	20)
	BaTiO(C ₂ O ₄) ₂ · 4H ₂ O (열분해법)	~35	2~5	PTCR thermistor (PTCR jump: 10 ⁷) CO Gas sensor	21) 22)
	Ba(C ₁₇ H ₃₅ COOH), Ti(OC ₄ H ₉) ₄ , CH ₃ (COOH) (스테이린산 방법)	-	25 nm	Humidity sensor	23)
	저온 수용액 합성법	-	0.3	Humidity sensor	24)

4. 기공도입에 따른 반도체 재료의 고성능화

4-1. 미세한 입도를 갖는 다공성 BaTiO₃계 세라믹

BaTiO₃계 세라믹은 유전성, 반도체성, PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 특성 등의 물성으로 인해 공학적으로 광범위하게 이용되고 있다.¹³⁻²⁴⁾ 본래, 순수한 BaTiO₃는 절연체이지만 La 또는 Sb 등의 원소를 미량 첨가하여 공기중에서 소결하면 반도체가 되며, 이 반도체는 Curie 온도 이상에서 비저항이 급격히 증가하는 PTCR 특성을 가지고 있다.²⁵⁻²⁶⁾ 이 특성을 이용한 PTCR 서미스터는 정온 발열체, 칼라 TV의 자동소자 장치, 전기회로에 있어서 무접점 스위치, 한류소자, 정전류, 정전압 소자 등에 많이 이용되어 왔다.^{17,18)} 한편, 다공성 BaTiO₃계 세라믹이 치밀한 BaTiO₃계 세라믹에 비해 보다 우수한 PTCR 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{21,22)} 이러한 PTCR 특성의 개선은 비표면적의 증가로 인해 입계에서의 산소흡착특성이 향상된 결과로 판단된다. 그리고 다공성 BaTiO₃ 세라믹은 향후 CO, CO₂ 가스 및 습도센서로의 응용도 가능하리라 생각

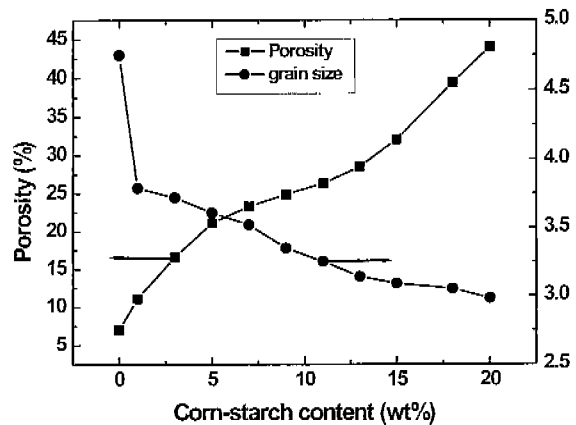


Fig. 7. 옥수수전분 첨가에 따른 (Ba,Sr)TiO₃의 기공률과 결정 입도의 변화.

된다.

문헌에 보고된 다공성 BaTiO₃계 세라믹의 제조에 있어서는 Table 3에 정리한 바와 같이 다양한 첨가제와 합성법이 시도되고 있다. 그러나, 기존의 다공성 BaTiO₃계 세라믹의 제조방법은 출발원료 및 첨가제는 비교적 고가이며 기공률 또한 10~35%의 낮은 범위를 나타내고 있다.

따라서, 필자들은 높은 기공률과 미세한 결정립을 갖

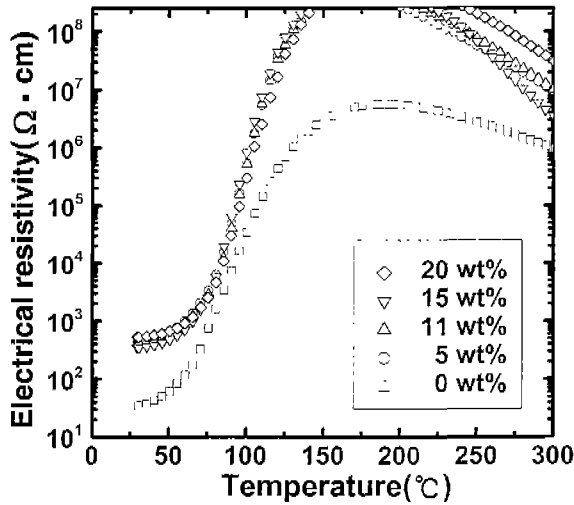


Fig. 8. (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹의 PTCR특성에 미치는 옥수수전분 첨가의 영향

는 다공성 BaTiO₃계 세라믹의 개발을 지속적으로 수행하고 있다. Fig. 7에 옥수수 전분을 첨가한 BaTiO₃계 ((Ba,Sr)TiO₃) 세라믹의 기공률과 결정입도를 나타내었다. 1~20 wt.%의 옥수수 전분 첨가의 증가와 더불어 기공률은 크게 증가하였고 입도는 감소하였다. 예를 들어, 20 wt.% 옥수수 전분을 첨가한 시료의 경우는 각각 44.0%와 약 3.1 μm였다. 따라서, 옥수수 전분을 첨가한 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹의 기공률은 이전의 연구결과^{13-17,22-24}에 비교하여 높은 값을 나타내었다.

Fig. 8은 옥수수 전분을 첨가한 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹에 있어서의 온도에 따른 비저항의 변화를 나타낸다. 옥수수 전분 첨가량의 증가에 따라 PTCR특성의 크기가 약 간씩 증가하였다. 이러한 소결체의 비저항의 변화크기는 약 10⁶ 이상으로 옥수수 전분을 첨가하지 않은 소결체의 약 10⁵보다도 우수한 PTCR특성을 나타내었다. 이는 기공률이 PTCR특성에 영향을 미친다는 사실을 나타내며, Heywang^{25,26}이 제시한 입계에서의 전위장벽모델로 설명 가능하다. 한편, 부분산화한 Ti분말을 첨가한 경우에도 옥수수전분의 경우와 유사하게 기공률은 증가하고 입도는 감소하였다. 예를 들어, 부분산화한 Ti분말을 첨가하지 않고 소결한 시료의 기공률과 입도는 각각 7%와 5 μm이고, 5 vol%의 부분산화 Ti분말을 첨가한 시료의 경우는 각각 46%와 1.3 μm였다. Fig. 9는 0 vol% 및 5

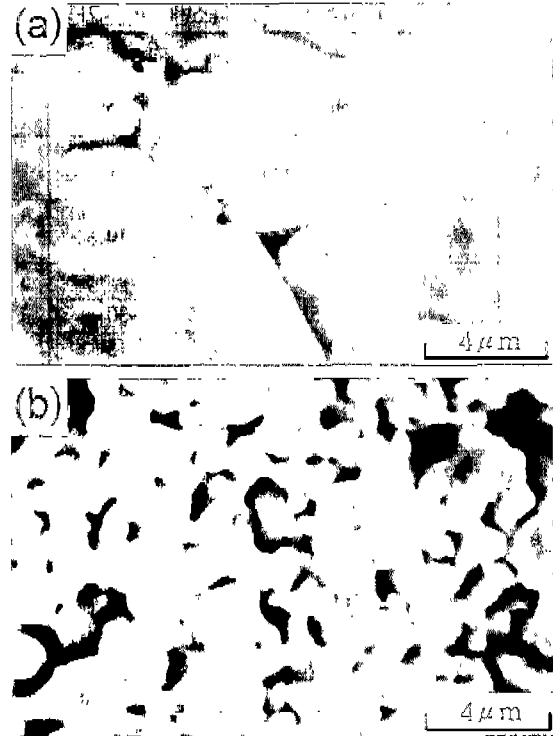


Fig. 9. 부분산화한 Ti분말을 첨가한 소결체의 파면 SEM사진. (a) 0 vol%. (b) 5 vol%.

vol% 부분 산화 Ti분말을 첨가한 시료의 조직사진을 나타낸다. 5 vol%를 첨가한 시료에는 많은 기공이 존재하고 미세하고 균일한 결정립으로 구성된 조직을 나타내고 있다. 비저항의 변화크기도 약 10⁶으로 부분산화 Ti분말을 첨가하지 않은 시료보다도 우수한 PTCR특성을 나타내었다.

이상의 결과로부터, 향후 나노사이즈의 결정립과 높은 기공률을 갖는 (Ba,Sr)TiO₃계 나노 세라믹을 개발한다면 습도센서 및 가스센서로의 응용이 가능하리라 생각된다. 더불어 유전성, 반도체성을 나타내는 (Ba,Sr)TiO₃ 담체내에 기능성 충전재를 도입함으로써 새로운 복합기능의 신소재 개발이 가능할 것이라고 기대된다.

4-2. 다공성 FeSi₂계 열전 변환소자의 열전특성

최근 에너지 및 공해 문제에 대한 사회 전체적인 관심이 증가됨에 따라 열전(발전)재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 열전재료는 성능지수가 최대치를 나타내는 온도에 따라 저온·중온·고온형으

Table 4. 소결후 어닐링한 시편의 조성, 기공률 및 기호

Composition	Powder	Sintering (°C-h)	Annealing (°C-h)	Porosity(%)	Symbols of specimen
p-type (Fe _{0.9} Mn _{0.1} Si ₂)	As-sieved powder	1150-2	800-100	24.2	PC1
		1175-4	800-100	14.7	PC2
	Ball-milled powder	1150-2	800-100	12.3	PF1
		1175-4	800-100	9.1	PF2
n-type (Fe _{0.94} Co _{0.06} Si ₂)	As-sieved powder	1150-2	800-100	28.3	NC1
		1175-4	800-100	19.5	NC2
	Ball-milled powder	1150-2	800-100	15.4	NF1
		1175-4	800-100	9.8	NF2

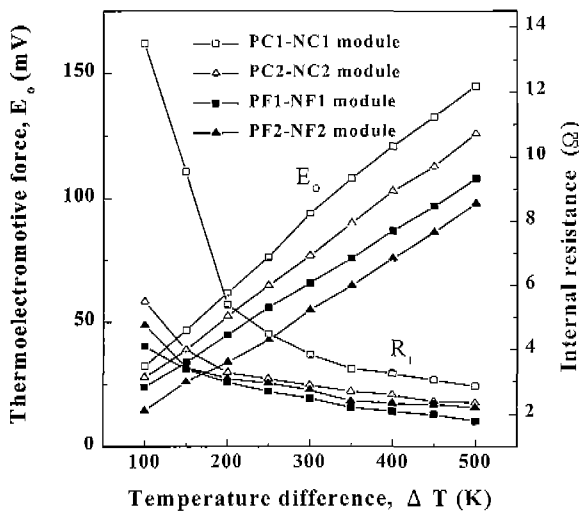


Fig. 10. 열전발전소자의 온도차(ΔT)에 따른 열기전력과 내부저항.

로 분류된다. 열전재료중에서도 β-FeSi₂는 고온에서 높은 열전성능을 갖고 있으며 내산화성이 우수하고 무독성 및 저가이므로 대기중에서 사용할 있는 고온용 열전재료로서 많이 연구되고 있다.^{27,28)}

열전재료의 최대변환효율을 향상시키기 위해서 높은 값의 성능지수 $Z(=σ \cdot \alpha^2 / \kappa)$, σ 전기 전도도, α Seebeck 계수, κ 열 전도도가 요구된다. FeSi₂의 미세조직을 다공질화하면, 전기 전도도는 약간 감소하지만 열 전도도가 크게 감소하므로 성능지수의 향상이 기대된다. 따라서 필자는 Table 4에 나타낸 바와 같이, 조대하고 미세한 n-type과 p-type 조성의 분말에 대하여 소결 및 어닐링 처리조건을 변화하여 기공률이 서로 다른 p-type(PC1, PC2, PF1, PF2)과 n-type(NC1, NC2, NF1, NF2)의 열전변환

반도체를 상압소결로 제조하였다.²⁸⁾ 종래의 FeSi₂재료의 제조에 있어서는 FeSi₂가 난소결성 및 취성인 관계로 주로 가압소결을 사용하고 있지만, 본 연구자는 가압 소결법에 비해 제조단가가 적게 들고 기공구조의 도입이 용이한 상압 소결법하에서 비교적 기계적 강도가 우수한 열전소자를 제조하였다. 지면 관계상 자세한 설명은 생략하기로 하고 열전특성을 조사한 결과를 소개한다. 조대한 분말과 미세한 분말로 제조한 p/n접합 열전소자(PC1-NC1, PC2-NC2, PF1-NF1, PF2-NF2 모듈)의 온도차(ΔT)에 따른 열기전력과 내부저항의 변화를 측정된 결과를 Fig. 10에 나타낸다. ΔT를 100~500K까지 변화시켰을 때 열기전력(E₀)은 ΔT가 증가할수록 증가하였고, 내부저항은 반대로 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 조대한 분말로 제조한 다공성 p/n접합 열전소자(PC1-NC1 모듈 및 PC2-NC2 모듈)는 미세한 분말로 제조한 치밀한 소자(PF1-NF1 모듈 및 PF2-NF2 모듈)보다 열기전력은 높게 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 11은 p/n접합 열전소자의 최대전력, $P_{max}(=E_0^2/4R_i)$, R_i 는 내부저항)를 계산한 결과를 나타내었다. ΔT가 증가할수록 조대한 분말 및 미세한 분말로 제조한 p/n접합 열전소자 모두 최대전력이 증가하였고, 조대한 분말로 제조한 다공질의 열전소자가 미세한 분말로 제조한 상대적으로 치밀한 열전소자보다 높은 최대 전력값을 나타내었다. 최대전력의 최대값은 조대한 분말로 1150°C, 2시간 소결후 800°C, 100시간 어닐링한 p/n접합 열전소자(PC1-NC1 모듈)에서 ΔT=500K일때 1.83 mW를 나타내었다.

이상과 같이 열전소자의 미세구조내에 기공을 도입함

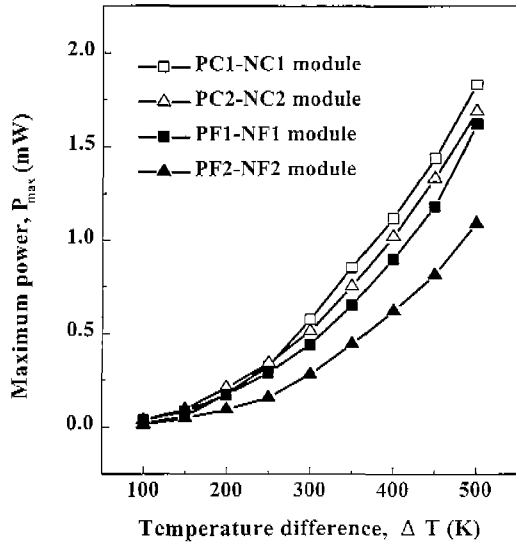


Fig. 11. 열전발전소자의 온도차(ΔT)에 따른 최대출력.

으로써, 열전특성이 향상됨을 분명히 하였으며, 향후 열전발전소자는 물론이고 냉각소자의 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있는 최적의 미세 기공구조 설계기술에 관한 이론적·실험적 연구가 요구된다.

5. 맺음말

본고에서 소개한 다공성 재료의 연구결과는 향후 미세기공내에 기능성 충전재를 충전하여 신기능을 창출하기 위해서 다공성 담체재료의 제조법 및 기공률과 특성들을 기초적으로 조사한 것이다. 다공성 알루미늄에서는 최근 새로운 제조법으로 주목하고 있는 방전플라즈마 소결에 의한 제조법을 소개하였다. 이 소결법은 다공성 세라믹의 고강도화 및 경사기공(적층기공)구조화에 효과적인 소결법임을 보였으며 향후, 기공구조 설계에 관한 체계적인 연구가 많이 수행되기를 바란다. BaTiO₃계 및 FeSi₂계의 반도체 재료에서는 기공 도입에 따른 비표면적 증대효과와 열전달 억제효과에 기인하여 PTCR 및 열전특성의 향상이 가능함을 보였다. 향후 나노레벨에서의 기공구조의 설계·제어기술이 확립되고, 나노레벨의 결정립 및 입계의 나노조직 제어기술이 확립된다면, 벌크재료에 비해 비약적으로 특성이 향상된 나노 신소재의 개발이 가능할 것이라고 기대된다.

다공성 재료내에 존재하는 기공의 제어기술은 새로운 기술적 진보를 의미하며, 치밀한 결정질 재료에서 볼 수 없는 특성향상을 도모하고자 한 새로운 기능성을 창출하는 발상전환이라 할 수 있다. 앞으로 다공성 재료의 고기능화를 위하여 기공구조의 제어를 가능케 하는 제조기법, 기공형성에 따른 표면구조의 전이기구, 표면적 증가에 따른 특이 물성 발생기구에 관하여 체계적인 연구가 필요하다. 다공성 재료(담체)의 기공에 고기능성 재료를 충전시켜서 하나의 덩어리를 만들면 다공성 담체가 갖는 특성과 충전재료가 갖는 특성을 동시에 발현시킬 수 있다. 이 기술은 세라믹, 금속, 비정질 담체가 가지는 물성과 자성체, 도전체, 배조포아 분자체, TiO₂/전이금속 나노 복합체의 전자기적 물성의 결합으로부터 새로운 다기능성을 얻는 기술이라 할 수 있으며, 이에 관한 연구는 국내·외적으로 시작단계에 있다. 향후, 이와 관련한 연구가 활성화되어 신기능 복합재료의 창출에 큰 발전이 있기를 기대한다.

참고 문헌

1. 服部 信, 山中昭司, "Development of Porous Ceramics," CMC, Tokyo, 8(1991).
2. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 578 (1972).
3. P. Sepulveda, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76**, 61 (1997).
4. D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 403 (1985).
5. T. Fujiu, G. L. Messing and W. Huebner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 85 (1990).
6. J. W. Brockmeyer and L. S. Aubrey, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**, 63 (1987).
7. H. N. Cheong and S. H. Hyun, *J. Ceram. Soc. of Korea*, **31**, 1139 (1997).
8. 유광수, 김용석, 김성진 역, "세라믹스 물성학"; pp. 552-557, 반도출판사, 1997.
9. 배병수, 세라미스트, **4**(2), 34 (2001).
10. M. Jeske and J. W. Schultze, *Thin Solid films*, **225**, 63 (1995).
11. 鵜田正雄, "放電プラズマ焼結(SPS)システムの現状と将来性"; pp. 1-11, 住友石炭産業(株), 1999.
12. "環境問題と多孔性セラミックス", 세라믹스, **33**, 525 (1998).
13. S. M. Su, L. Y. Zhang, H. T. Sun and X. Yao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2154 (1994).
14. J. H. Lee, J. J. Kim and S. H. Cho, Research Report,

Kyungpook National University, Korea, 1990.

15. T. Takahashi, Y. Nakano and N. Ichinose, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **98**, 879 (1990).

16. T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 613(1992).

17. T. J. Hwang and G. M. Choi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 766 (1993).

18. Z.-G. Zhou, Z.-L. Tang, Z.-T. Zhang and W. Wlodarski, *Sensors and Actuators*, **B77**, 22 (2001).

19. J.-G. Kim, W.-S. Cho and K. Park, *Mater. Sci. Eng.*, **B77**, 255 (2000).

20. 심재황, 김준규, 조원승, 한국세라믹 학회 춘계 연구 발표회 초록집, 143 (2001).

21. M. Kuwabara and T. Ide, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1401 (1987).

22. M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 639 (1981).

23. Z. Wang, B. Xh, G. Liu, J. Zhang and T. Zhang, *Sensors and Actuators*, **B66**, 159 (2000).

24. A. C. Caballero, M. Villegas, J. F. Fernandez, M. Viviani, M. T. Buscaglia and M. Leoni, *J. Mater. Sci. lett.*, **18**, 1297 (1999).


25. W. Heywang, *Sol. State Elect.*, **3**, 51 (1961).


26. W. Heywang, *J. Mater. Sci.*, **6**, 1214 (1971).


27. W. S. Cho, S. W. Choi and K. Park, *Mater. Sci. Eng.*, **B68** 116 (1999).


28. W. S. Cho, K. Park, S. W. Choi and Y. S. Yoon, *Mater. Sci. Eng.*, **B76** 200 (2000).

	<p>김준규</p> <ul style="list-style-type: none"> · 1991년 인하대학교 무기재료학과 공학사 · 1995년 일본 동경대학 재료학 공학석사 · 1999년 일본 동경대학 재료학 공학박사 · 1999~2001 인하대학교 소재연구소 전임연구원 · 2001~현재 인하대학교 소재연구소 연구교수
--	---

	<p>신현철</p> <ul style="list-style-type: none"> · 2000년 인하대학교 세라믹공학과 학사 · 2000~현재 인하대학교 재료공학부 대학원 석사과정
---	---

	<p>심재황</p> <ul style="list-style-type: none"> · 2001년 인하대학교 세라믹공학과 학사 · 2001~현재 인하대학교 재료공학부 대학원 석사과정
--	---

	<p>조원승</p> <ul style="list-style-type: none"> · 1983년 인하대학교 금속공학과 공학사 · 1985년 인하대학교 금속공학과 공학석사 · 1992년 일본 동경대학 재료학 공학박사 · 1992~1995 일본 동경대학 생산기술연구소 문부교관(조수) · 1995~현재 인하대학교 재료공학부 부교수
---	--

	<p>오재희</p> <ul style="list-style-type: none"> · 1961~1965년 한양대학교 공과대학 공학사 · 1973~1978년 동경공업대학 대학원 공학석사, 박사 · 1978~1981년 한국화학연구소 연구실장, 책임연구원 · 1990~1991년 University of California at Berkeley 연구교수 · 1997~2000년 한국자기학회 편집위원장, 부회장 · 1998~2001년 한국세라믹학회 편집위원장, 부회장, 회장 · 1981~현재 인하대학교 공과대학 교수
--	---