

P형 열전분말의 수소환원처리가 상온열전특성에 미치는 영향

김경태* · 장경미 · 하국현

한국기계연구원 부설 재료연구소, 분말기술연구그룹

Effect of Hydrogen Reduction Treatment on Room-Temperature Thermoelectric Performance of p-type Thermoelectric Powders

Kyung Tae Kim*, Kyeong Mi Jang, and Gook Hyun Ha

Powder Technology Research Group, Korea Institute of Materials Science,

66 Sangnam-Dong, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

(Received February 24, 2010; Revised March 22, 2010; Accepted March 30, 2010)

Abstract Bismuth-telluride based ($\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$) $_2\text{Te}_3$ thermoelectric powders were fabricated by two-step planetary milling process which produces bimodal size distribution ranging 400 nm ~ 2 μm . The powders were reduced in hydrogen atmosphere to minimize oxygen contents which cause degradation of thermoelectric performance by decreasing electrical conductivity. Oxygen contents were decreased from 0.48% to 0.25% by the reduction process. In this study, both the as-synthesized and the reduced powders were consolidated by the spark plasma sintering process at 350°C for 10 min at the heating rate of 100°C/min and then their thermoelectric properties were investigated. The sintered samples using the reduced p-type thermoelectric powders show 15% lower specific electrical resistivity (0.8 m $\Omega\cdot\text{cm}$) than those of the as-synthesized powders while Seebeck coefficient and thermal conductivity do not change a lot. The results confirmed that ZT value of thermoelectric performance at room temperature was improved by 15% due to high electric conductivity caused by the controlled oxygen contents present at bismuth telluride materials.

Keywords : Bismuth telluride, Electrical resistivity, Hydrogen reduction, ZT

1. 서 론

열전 에너지 변환은 열을 전력으로 직접 변환시키는 것과 역으로 직류의 통전에 의해 냉각 혹은 가열하는 고체상태(solid state)의 에너지 변환 기술이다. 열전 재료는 재료 양단의 온도차에 의하여 전압이 발생하는 Seebeck 효과와 재료 양단에 전류를 통하면 양단에서 흡열과 발열이 각각 발생하는 Peltier 효과를 이용하여 배·폐열 에너지를 이용한 발전 및 가열·냉각 장치로써 이용될 수 있다. 이와 같은 열전 변환 장치는 기존의 화력발전이나 냉·난방기와 같이 기계적 구동 요소가 전혀 없으므로 소음과 진동이 없고 신뢰성이 높은 발전 및 냉각·가열에 이용

가능하다. 또한, 구조가 간단하고 소형 경량일 뿐만 아니라 출력 전류 밀도가 높은 장점이 있다[1, 2]. 열전 변환에 사용되는 재료는 열전도율이 낮고, 금속과 같이 전기 전도율이 높은 반도체로서 재료의 성능 개선연구가 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로 열전 재료의 성능은 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도를 각각 α , ρ , κ 로 표시할 때 식 (1)로 표시되는 성능지수(figure of merit: Z)에 의해 평가된다[3, 4]. 성능지수가 높을수록 높은 에너지 변환특성을 나타낸다.

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \quad (1)$$

열전재료의 성능지수가 높다는 것은 열전재료의 에

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3506; E-mail : ktkim@kims.re.kr]

너지 변환효율이 높다는 것을 의미하며, 성능지수를 좌우하는 변수 중에서 제베크계수와 전기비저항은 주로 전하의 산란에 의존하고, 열전도도는 주로 격자 포논의 산란에 의존하기 때문에 이 두 요소를 동시에 고려한 미세조직의 제어를 통해 높은 열전성능을 확보할 수 있다. 최근 MIT에서는 대표적인 상온용 열전소재인 Bi_2Te_3 화합물을 나노 결정립화하여 상온에서 1.1 이상의 ZT값을 보고하였다[5]. 그러나 분말 야금 공정을 이용한 결정립 미세화는 결정립계의 격자(phonon) 산란 증가에 따른 열전도도의 감소효과보다 전기비저항 증가의 효과가 더욱 커서 성능지수의 향상에는 한계가 있다. 전기비저항의 변화에는 결정립 크기 효과와 더불어 재료내부에 존재하는 공공(vacancy), 원자수준의 결함 및 에너지 밴드갭 등이 복합적으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 특히 비스무스나 텔루륨과 같이 산화물 형성이 용이한 소재의 경우 내부에 존재하는 산소 또는 산화물은 전기전도도를 떨어뜨리는 주요 요인이 된다. 따라서 산소농도를 제어하는 일은 열전소재의 비저항 제어에 가장 중요한 변수 중의 하나로 고려되어야 하나 이에 대한 분석결과가 매우 적은 편이다.

본 연구에서는 상온 영역에서 넓은 응용범위를 가지고 있는 열전소재인 비스무스-안티모니-텔루륨 3원계 화합물의 산소농도를 제어함으로써 전기비저항을 제어하여 열전성능지수를 향상시키는 방법을 제안한다.

2. 실험방법

본 연구의 실험에서는 99.99% 이상의 고순도 Bi, Te, Sb 분말을 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 의 조성으로 용융하여 모 합금 잉곳을 제작하고, 이를 분쇄한 분말을 사용하였다. 초기 분쇄된 분말은 planetary milling machine (Fritsch, Germany)을 Zirconium jar와 동일한 경도의 Zirconium ball을 이용하여 300 rpm의 회전속도로 2시간 동안 공기중에서 1차 밀링을 실시하여 Bi, Sb, Te이 균질하게 혼합하였다[6]. Sb 원료가 첨가됨으로써 재료는 p형 반도체의 특성을 띠게 되었다. 1차 밀링이 완료된 분말을 450 rpm에서 4시간 동안 2차 밀링을 하여 합금 열전분말의 입도분포를 bimodal 형태로 바꾸어주는 처리를 실시하였다. 기계적 밀링공정조건은 본 연구팀에서 기존에 set-up된 분말 제조 혼합공정 조건을 이용하였다. 2단계 밀링

공정으로 제조된 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 의 열전분말 50 g을 환원공정조건 250°C에서 3시간 동안 수소분위에서 환원시켜 산소농도를 제어하였다. 산소함량 측정에는 산소분석기(ELTRA ON-900, oxygen/nitrogen Determinator PC controlled)를 사용하여 환원 전후 분말에 포함된 산소의 양을 평가하였다. 산소분석이 완료된 분말은 spark plasma sintering(Welltech Co., WL-5-400, Korea) 장비를 이용하여 소결온도는 350°C로 승온속도는 분당 150°C, 10^{-3} torr의 진공 분위기에서 가압력 30 MPa로 소결하였다. 본 실험에서는 환원효과를 확인하기 위하여 2단계 밀링공정으로 제조된 열전분말의 나머지는 환원을 거치지 않고 동일한 공정조건으로 소결하여 그 특성을 비교하였다.

2단계 기계적 밀링공정을 거친 열전분말의 조성상 분석은 X-ray 회절법(XRD; X-ray diffraction, Model no. X'pert MPD 3040 with Cu $K\alpha$ radiation)을 이용하였고, 미세조직평가는 Field emission scanning electron microscopy(FE-SEM; Hitachi S-4900)를 통해 결정립의 크기와 형태를 확인하였다. 제조된 소결체의 상대밀도를 아르키메데스 원리에 의해 측정하였고, 분말내부에 포함된 산소의 양을 정량 화합물로서 환원효과에 미치는 산소의 영향을 규명하고자 하였다. 열전 특성 중 전기비저항은 본 연구팀에서 보유하고 있는 Hall effect 측정장치를 사용하여 측정하였고, 상온 Seebeck 계수는 자체 제작한 4-probe 원리를 활용한 평가장비 ((주)Seepel 제작)를 이용하였다. 소결체의 열전도도는 laser flash 방법을 기초로 한 Netzsch社의 Model No. LFA 447 NanoFlash를 사용하여 상온에서 200°C까지 열확산계수(Thermal diffusivity)를 측정 후 상대밀도값과 DSC(Differential Scanning Calorimetry)로 구한 비열(Cp)을 곱한 계산 결과를 토대로 평가결과를 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 planetary milling 장치를 활용하여 2단계 기계적 밀링공정을 통해 합성한 Bi-Sb-Te의 3원계 합금분말의 표면 SEM 사진을 그림 1(a)에 나타내었다. 분말의 입도분포를 평가한 결과 그림 1(b)와 같이 400 nm급 분말과 2 μm 급 분말의 bimodal 분포를 보이고 있음이 확인되었다. 즉 밀링공정만으

로도 나노미터 수준의 분말을 제조할 수 있는 가능성이 확인되었다. 그림 1(c)에 나타난 것과 같이 실제 제조된 분말의 결정상(phase)을 확인한 결과 초기 설계 하였던 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 상을 중심으로 일부 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 피크가 함께 나타나는 것을 알 수 있었다. 제조된 분말을 수소환원 처리를 하면 표 1에서와 같이 산소의 함량이 0.25%로 환원전 분말에 비해 50%가 감소하는 결과를 얻었다. 이 결과는 진공에서 흡착산소를 제거하면 더욱 낮아질 것으로 예상하고 있지만, 본 연구에서는 0.25% 수준으로 산소함량이 제어된 pH형의 열전분말을 소결하여 그 특성을 평가하였다. 그림 2(a)와 (b)는 환원처리된 분말을 소결하여 얻은 소결체의 표면 미세조직을 나타낸 것으로서 전형적인 비스무스 텔루라이드계 재료의 파면을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 파면으로부터 결정립의 크기가 1~2 μm 수준으로 미세함을 확인할 수 있으며 동일한 크기의 결정립이 연속적으로 분포하기 보다는 수백 나노미터의 작은 결정립과 수 마이크로미터의 큰 결정립이 함께 존재하고 있음을 알 수 있다. 환원되지 않은 분말과 환원분말을 이용한 소결체에 대한 XRD 결과를 각각 살펴보면, 그림 3에서와 같이 대부분의 상이 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 로 발견되고 있음을 알 수 있으며 분말상태에서 보이던 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 상도 일부 남아 있음이 확인된다. 여기서 주지해야 할 점은 분말상태에서는 크게 나타나지 않았던 텔루륨(Te)상이 비교적 명확히 분리되어 나타나고 있는 것으로서, Te 분리상이 어떤 공정시점에서 발생되었는지 그리고 발견된 Te를 제거할 수 있는지에 대한 추가 연구가 필요하다.

소결된 3원계 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 열전소재에 대한 특성평가 결과, 표 1에 나타낸 바와 같이 상대밀도는 환원처리와 관계없이 약 99%를 나타내 높은 치밀화 거동을 보였다. 산소농도의 제어는 미세조직적으로 큰 변화를 유도하기보다는 재료내에 존재하는 산소에 의한 점결함(point defect)을 줄이고자하는 효과가 더

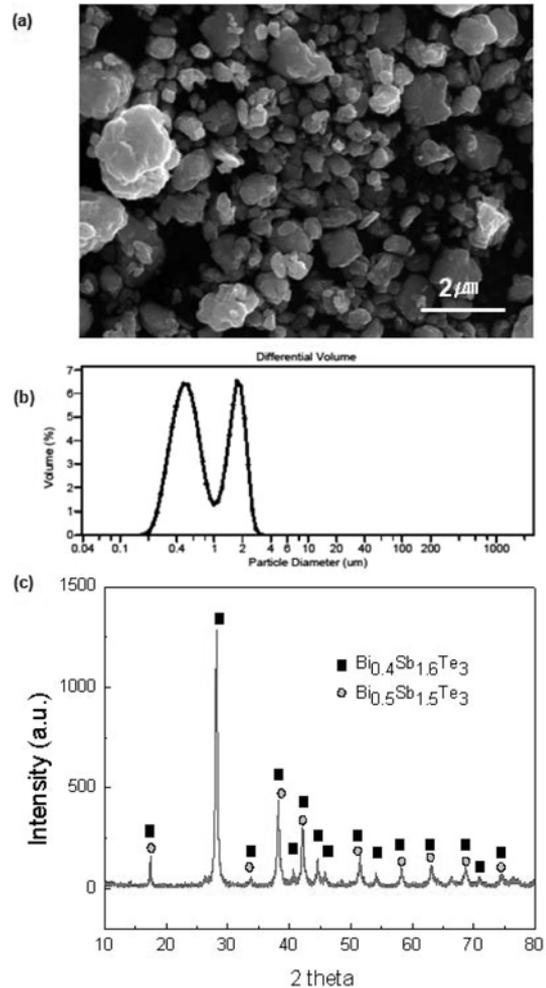


Fig. 1. (a) SEM image of bismuth-telluride based thermoelectric powders synthesized by two-step mechanical milling process, (b) Powder size distribution showing bimodal behavior and (c) XRD pattern of synthesized bismuth telluride based powders showing $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ phases.

크므로 상대밀도나 결정립 등에는 큰 변화가 없을 것으로 예상했으며 실제 결과도 예상과 일치하고 있다.

Table 1. Comparison of oxygen contents in powders and thermoelectric properties such as relative density, electrical resistivity (Rs), Carrier Concentration (Nb), Carrier Mobility (μ) and Seebeck coefficient (α) of sintered bodies

		Powders		Sintered body			
		Oxygen Contents (wt%)	Relative density	Rs ($\Omega\cdot\text{m}$)	Nb ($/\text{cm}^3$)	μ (cm^2/vs)	α ($\mu\text{V}/\text{K}$)
P-type	Before Reduction	0.48	98.9%	0.953×10^{-5}	2.605×10^{19}	2.551×10^{19}	181.7
	After Reduction	0.25	99.0%	0.800×10^{-5}	2.486×10^{19}	3.161×10^{19}	179.5

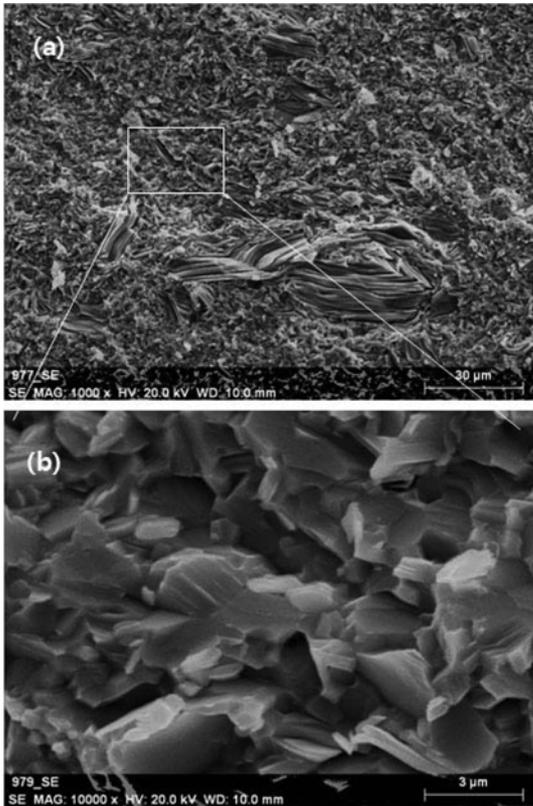


Fig. 2. (a) Surface morphology of sintered body using reduced powders in hydrogen atmosphere and (b) High magnification image of the surface morphology in (a).

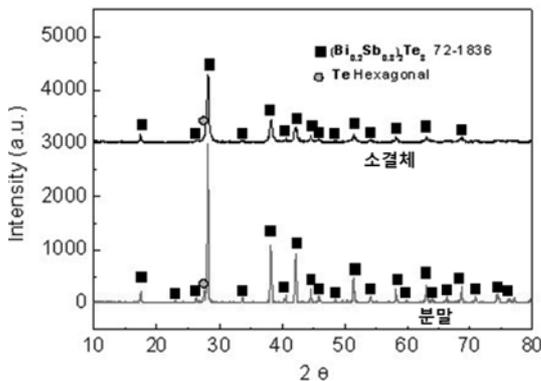


Fig. 3. Comparison of XRD patterns between sintered bulk materials and powders.

그러나 전기비저항(R_s) 값의 경우 일반적인 비스무스 텔루라이드 열전소재가 $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 를 보이며[7] 실제 환원 처리 전 샘플도 비슷한 값을 보이고 있는 것에 반해 환원처리 후의 분말을 사용한 경우 0.85×10^{-5}

$\Omega \cdot m$ 로 비저항이 약 12%나 감소되었다. 표 1의 측정 결과에서 확인되는 바와 같이 전하이동도(μ)가 약 25% 가량 향상되었기 때문에 비저항의 감소가 발생하였다. 이와 같은 전기전도도의 변화와는 달리 제벡계수(a)는 $180 \mu V/K$ 로 환원 전과 후 모두 유사한 값을 보이고 있다. 그 이유는 환원 공정에 의해 산소와 관련된 point defect만 사라졌을 뿐 제벡계수에 영향을 미치는 DOS (density of states) 등의 변화는 없었기 때문이다. 제벡계수가 양(+의) 값을 보이고 있으므로 본 연구에서 제조한 열전소재는 p형 반도체의 특성을 보유하고 있음이 드러나고 있다. 열전소재의 열기전력은 큰 값을 가질수록 좋으며 통상적인 열전소재의 경우 약 $150 \sim 250 \mu V/K$ 의 값[7]을 보이는데 본 연구에서 측정된 값은 비스무스 텔루라이드계 소재에서 제벡계수가 비교적 우수한 영역에 포함되는 것으로 판단된다. 그러나 본 연구결과에서는 상온 제벡계수만 측정되었기 때문에 향후 $200^\circ C$ 까지 온도가 증가함에 따른 제벡계수와 전기비저항에 대한 데이터를 추가로 확보하여 온도에 따른 ZT 값을 비교할 필요가 있다.

그림 4(a)와 (b)에서는 각각 비열과 열확산계수를 구한 값을 온도에 따라 환원 전 후 분말의 사용여부에 따라 비교하였다. 그 결과 비열의 경우 온도가 증가함에 따라 환원한 분말을 사용한 소결체가 더 낮은 값을 보이지만 실제 값 차이는 $0.01 J/gK$ 수준으로 오차범위 내에 있어 환원처리에 따른 비열의 차이는 거의 없는 것으로 판단된다. 열확산계수의 경우 전반적으로 환원된 분말을 사용한 소결체가 낮은 값을 보이고 있다. 그림 4(a)와 (b)를 종합하여 그림 4(c)와 같이 열전도도를 계산한 결과, 환원전의 열전도도가 전반적으로 낮은 수준을 보이는 경향이 있다. 특히 상온에서 측정된 열전도도값은 환원된 분말을 사용한 시편이 약 $1.4 W/mK$ 인데 반해 환원전 분말을 사용한 시편이 $1.27 W/mK$ 수준을 나타내고 있어 환원에 의해 오히려 열전도도가 높아짐을 알 수 있다. 그러나 $100^\circ C$ 이상에서는 환원 여부에 관계없이 다시 유사한 열전도도 증가 경향을 보인다. 본 실험에서 열전도도가 온도에 따라 증가하고 있는 것은 온도 증가에 따른 carrier 농도의 증가에 의한 것으로 판단되고 있다[4, 5]. 이 결과를 산소함량의 관점에서 해석해보면 산화물 또는 점결함의 감소는 고온보다는 저온에서 열전도도 저하에 영향을 미칠 수도 있

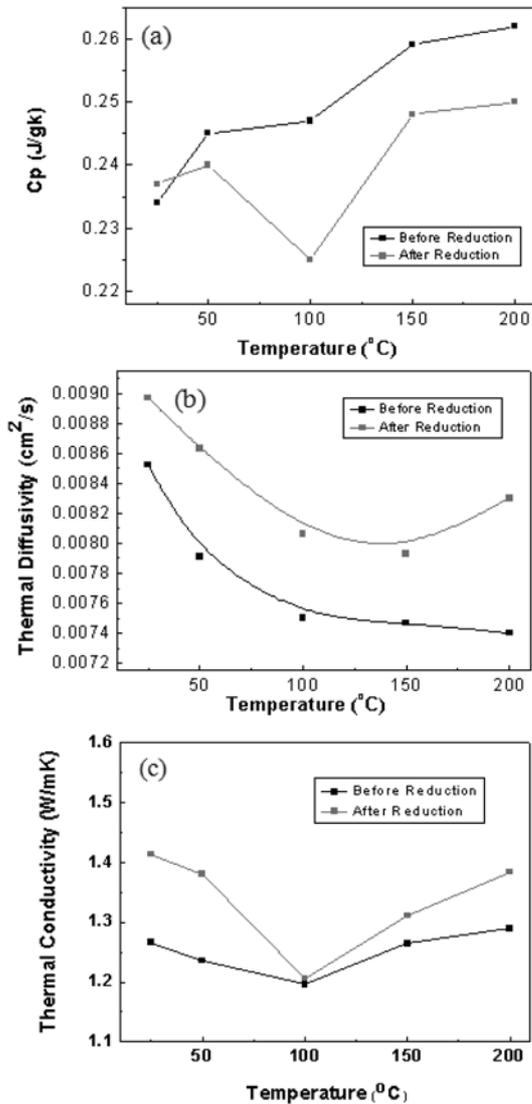


Fig. 4. Changes in thermal properties by the reduction treatment (a) heat capacity, (b) thermal diffusivity and (c) thermal conductivity.

음을 간접적으로 나타내고 있다고 볼 수 있다. 실제로 산소함량이 줄어들어 따라 재료내부에 존재하는 산화물의 크기나 양도 줄어들 수 있으므로 전하의 이동도는 높아지고 포논 산란효과도 감소됨에 따라 평균자유행로(mean free path)[4]가 길어져 열전도도는 높아질 수 있다고 판단된다. 열전도도는 본 연구에서 목표로 하는 산소함량 제어에 따른 전기전도도 향상과는 기구(mechanism)가 다르기 때문에 직접 비교가

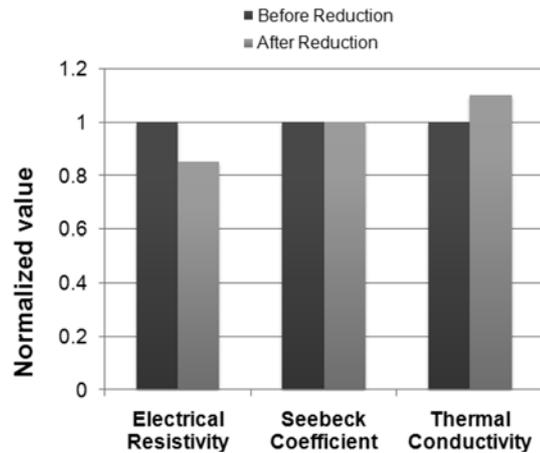


Fig. 5. Comparison of normalized values of electrical resistivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity before and after the reduction treatment.

어렵지만, 열전도도의 변화도 전하이동도(μ)와 밀접한 관련이 있을 것으로 판단된다.

그림 5에는 위와 같이 평가된 열전특성을 환원 전 분말을 이용하여 제조한 소결체의 특성치를 기준으로 normalizing하여 나타내었다. 그림 5의 상온(25°C)에서 측정된 열전특성치들의 상대비교에서 보는 바와 같이 전기비저항(electrical resistivity)이 환원처리에 의해 약 15% 감소하였고 열전도도가 약 10% 가량 증가된 경향을 보이기 때문에 Z값은 궁극적으로 5% 이상 증가할 것으로 예상된다. 실제로 열전특성을 기초로 그림 6(a)와 같이 상온에서의 power factor를 구해보면 $35 \mu\text{W/K}^2\text{cm}$ 에서 $40 \mu\text{W/K}^2\text{cm}$ 으로 환원 후 약 15% 증가하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 열기전력과 전기전도도는 서로 상반되는 물성으로 두가지 물성을 동시에 크게 할 수는 없다. 따라서 열전소재의 전기적 특성은 식 (1)의 Z값 내에서 (α^2/ρ)의 Power factor값으로 표현하는 것이 타당하고 할 수 있다[5, 7]. 결과적으로 열전도도까지 고려한 무차원 성능지수 (Dimensionless figure-of-merit, ZT)값을 계산한 결과를 그림 6(b)의 막대그래프로 나타내었다. 열전도도는 포논이라 불리는 격자진동에 의한 전도와 전자의 이동에 의한 전도의 합으로 표현되는데 그림 6(b)의 결과는 두가지 요소가 모두 포함된 값이다[7]. 환원 처리된 분말을 사용한 소결체의 경우 상온 ZT값이 0.9까지 증가되는 결과를 얻었으며, 이는 환원 처리되지 않은 분말을 사용

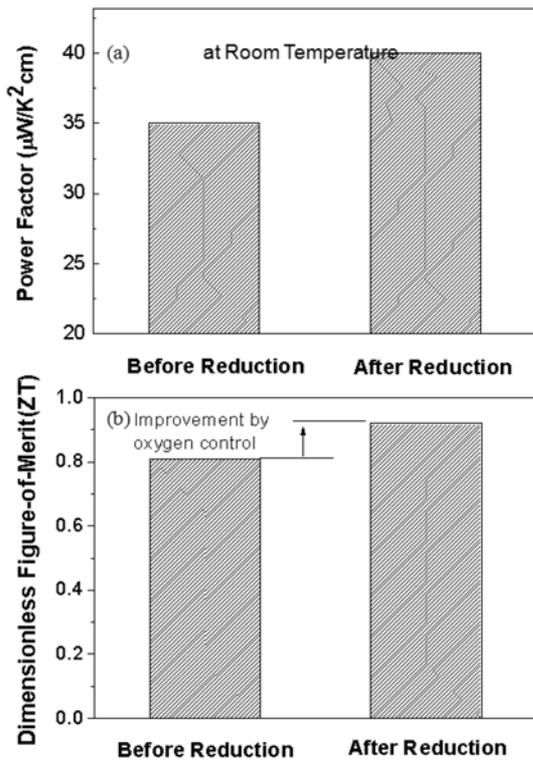


Fig. 6. Comparison of (a) power factors and (b) thermoelectric performance (ZT) of $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{1.6}\text{Te}_3$ bulk materials measured at room temperature.

한 경우에 비해 12% 향상된 값이다. ZT 절대값은 일반적인 비스무스 텔루라이드계 소재의 ZT 값에 비해 낮은 편이다[8, 9]. 그러나, 이상의 결과로부터 본 연구에서 확인한 중요한 점은 산소함량을 줄임에 따라 열전재료의 전기비저항을 감소시킬 수 있고, 이로 인해 열전소재의 성능지수까지 향상시킬 수 있다는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 기계적 밀링공정을 이용하여 400 nm와 2 µm의 입도를 중심으로 bimodal 분말 분포를 보이는 비스무스 텔루라이드계 p형 열전분말 ($\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_3$)을 합성하였다. 합성된 열전분말에 대한 수소 환원처리 결과 비스무스 텔루라이드 열전소

재 내의 산소함량이 50% 가량 감소함을 확인하였다. 환원처리된 분말을 소결한 열전소재의 경우 상온에서의 열전성능지수 (ZT)가 환원처리되지 않은 분말을 사용한 소결체에 비하여 약 12% 향상되었다. ZT 값의 향상은 전기비저항의 감소에 따른 power factor 값의 향상이 주요 요인인 것으로 분석되고 있다. 즉 열전특성 향상의 근본 요인은 점결함으로 존재하던 산소를 제거한 효과와 기계적 밀링공정 중 발생하는 산화물 등의 오염물질 함량을 적절히 제어한 효과가 동시에 전기적 특성의 향상으로 구현된 것으로 판단된다. 따라서 향후 비스무스 텔루라이드계 열전소재를 제조할 때 환원처리에 의한 산소함량 제어가 주요한 성능향상 요소가 되므로 공정설계시 이 점이 반드시 고려되어야 함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지·자원기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts and B. O'Quinn: Science, **413** (2001) 297.
- [2] M. Toprak, Y. Zhang and M. Muhammed: Mat. Lett., **57** (2003) 3976.
- [3] 上村欣一, 西田勳夫: 熱電半導體とその應用, 日刊工業新聞社, 東京 (1988).
- [4] D. M. Rowe: CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Inc., New York (1995).
- [5] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vahae, Z. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus and G. Chen: Z. Ren, Science, **320** (2008) 634.
- [6] X. A. Fan, J. Y. Yang, R. G. Chen, W. Zhu and S. Q. Bao: Mat. Sci. Eng. A, **438-440** (2006) 190.
- [7] J. S. Kim: Bulletin of the Korean Institute of Electrical and Electronic Materials Engineers, **21** (2008) 19 (Korean); 김진상: 전기전자재료, **21** (2008) 19.
- [8] Y. Deng, C. Cui, N. Zhang, T. Ji, Q. Yang and L. Guo: J. Solid State Chem., **179** (2006) 1575.
- [9] Y. Q. Cao, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. B. Zhang and J. P. Tu: Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 143106.