Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 47, No. 5, pp. 457~460, 2010.

DOI:10.4191/KCERS.2010.47.5.457

An Effect of Fe_2O_3 Additive on a Seebeck Coefficient and a Power Factor for $SmCoO_3$ Perovskite System

Kwang-Hee Jung, Soon-mok Choi, Won-Seon Seo†, and Hyung-Ho Park*

Energy Materials Center, Green Ceramics Divsion., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Seoul 153-801, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received May 31, 2010; Revised July 5, 2010; Accepted July 28, 2010)

$SmCoO_3$ 페롭스카이트 계 열전소재에서 Fe_2O_3 첨가제가 출력인자에 미치는 영향

정광희 · 최순목 · 서원선† · 박형호*

한국세라믹기술원 그린세라믹본부

*연세대학교 신소재공학과

(2010년 5월 31일 접수 ; 2010년 7월 5일 수정 ; 2010년 7월 28일 승인)

ABSTRACT

$SmCoO_3$ system was investigated for their application to themoelectric materials. All specimens showed p-type semiconducting behavior and their electrical conductivity (σ), Seebeck coefficient (S) and power factor were measured at high temperature. And the effect of dopant ions on their thermoelectrical properties were also investigated. Fe^{3+} ion doped into Co^{3+} site enhanced the Seebeck coefficient and decreased the electrical conductivity simultaneously. The maximum Seebeck coefficient value for 60% doping case reached to 780 μV/K at 240°C. However Fe^{3+} doped system cause an negative effect on power factor value. In case of the pure phase, the maximum Seebeck coefficient value reached to 290 μV/K at 240°C and the maximum electrical conductivity was obtained 748 1/(ohm×cm) at 960°C. As a result, the maximum power factor was obtained 1.49×10^{-4} W/mK^2 at 550°C.

Key words **: *Themoelectrics, $SmCoO_3$, Perovskite, Fe_2O_3, p-type semiconductor***

1. 서 론

환경오염 문제와 에너지 문제가 대두됨에 따라 그린 에너지 관련 연구가 활발하다. 에너지효율 향상을 위한 기술 중 주목할 만한 기술로서 열전변환을 통한 효율 향상 기술이 있다. 열전변환에 의한 발전은 고체상태에서 직접적으로 에너지 변환이 이루어지며 거의 반영구적으로 사용 할 수 있어 매우 친환경적인 미래형 청정 발전시스템이다.

열전소재의 성능을 나타내는 지표로 무차원 성능지수 ZT 값이 사용된다.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

(1)에서 S는 제백계수 [μ·V/K], σ는 전기전도도 [1/(ohm×cm)], T는 온도 [K], κ는 열전도도 [W/m·K^2] 값을 나타낸다. 높은 열전효율을 얻기 위해서는 소재의 ZT 값이 클수록 좋다.

위 식 (1)의 분자에서 T를 제외한 PF=$\alpha^2\sigma$ 부분은 출력인자(power factor)로서 열전변환특성을 평가할 수 있는 척도이다. 출력인자는 소재의 단위 면적당 단위길이의 출력을 나타내는 값이며 이 출력인자가 우수해야 높은 ZT 값을 얻을 수 있다. 다시 말해, 제백계수와 전기전도도가 동시에 우수한 물질의 열전 특성이 우수하다. 특히 이들 열전 재료 중 산화물 계는 Bi-Te 계 등의 금속 계 소재보다는 열전 물성이 떨어지지만 구성 원소가 화학적으로 안정하여 고온 영역과 공기 분위기에서 사용할 수 있고, 구성원소가 저렴하여 대량 생산에 유리하며 인체에 무해하다는 장점이 있다. 산화물 계의 대표적인 보고로서는 2001년 보고된 $Na_xCoO_{2-\delta}$ 계 단결정에서 800 K에서 ZT=1 이 보고된 바 있고,[1] $Ca_2Co_2O_5$계 코발트 산화물 whisker에서는 1,000 K에서 ZT=1 이상이 보고된 바 있다.[2] 이와 같이 산화물 계에서는 코발트 계 산화물들의 열전 특성이 많이 보고되었다. 코발트 계 산화물은 크롬 계 산화물과 마찬가지로 small polaron hopping 기구에 의한 높은 p-형

†Corresponding author : Won-Seon Seo
E-mail : wsseo@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2496 Fax : +82-2-3282-2470

전기전도성이 보고되고 있다. 또한, 이 계에 acceptor 이온이 첨가되면, small polaron 농도가 증가하여 전기전도도가 증가한다.[3] 한편, Na_xCoO_2 계의 경우에는 Co^{3+} 이온의 산화수가 Co^{4+} 이온으로 증가할수록 제백계수 역시 증가한다. 이는 3d 오비탈 내의 a_{1g}와 e'_g 오비탈이 하이브리드된 band 내에서 Fermi 준위 이동 때문이다.[4]

이들 Co계 산화물 중에서 $SmCoO_3$는 앞서 언급한 이유에 의해 전기전도도가 우수하여 주로 가스 센서, 가스 분리 멤브레인 및 고체 산화물 연료전지의 전극재료로 주로 연구되어 왔다. 또한 $SmCoO_3$의 구조는 perovskite 구조로서 구조적으로 안정하여 재현성이 있고, 다양한 첨가제를 치환 할 수 있다는 장점이 있으나, 지금까지 열전특성에 보고된 바는 없다.

본 연구에서는 고온용 열전 변환 재료로서 $SmCoO_3$ 계의 가능성을 고찰하기 위해 전기전도도, 제백계수 등을 측정 하였다. 또한, 도핑을 통한 열전물성의 변화에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

$SmCo_{1-x}Fe_xO_3$ 시편은 일본 고순도화학의 Sm_2O_3 (99.9% 순도), Co_3O_4 (>99.9% 순도), α-Fe_2O (99.99% 순도) 를 출발원료로 사용하여 Fe의 함량을 0, 0.2, 0.4, 0.6으로 변화시키며 고상반응법으로 제조하였다. 원료분말을 각각 혼합한 후 에탄올과 YSZ(yttria stabilized zirconia)볼을 사용하여 20시간 동안 습식 혼합하였다. 이들을 건조 시킨 후 1,000°C 온도에서 10시간 동안 하소하고 325 mesh 체가름 후 2000 bar에서 5분 동안 CIP(cold isotropic press) 하였다. 성형한 후 1200°C에서 5시간 동안 소결한 후 열전물성의 변화를 측정하였다.

합성된 분말 및 소재의 생성상은 일본 Rigaku 사의 D/max-2500/PC의 MODEL을 사용하여 X-선 분말 회절법으로 분석하였으며, 전기적 물성은 일본 Ozawa Science의 MODEL RZ 2001i를 이용해 200°C~960°C의 온도범위에서 측정하였다. 전기전도도는 직류 4단자법으로 측정하였고, 제백계수는 정상 상태법으로 측정하였다. 시편 한쪽 면에 차가운 공기를 흘려주어 시편에 온도 차를 인가하고, 시편의 온도 분포가 안정한 상태에 도달한 후 시편 양단에 발생하는 전압 차를 측정하여 온도 차에 대한 발생 전압의 비로부터 제백계수를 구하였다. 이렇게 측정한 전기전도도와 제백계수로부터 출력인자(power factor)를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

순수한 $SmCoO_3$ 조성과 $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$에서 x를 0.2, 0.4로 첨가하여 합성한 소결체의 X선 회절 결과를 Fig. 1에

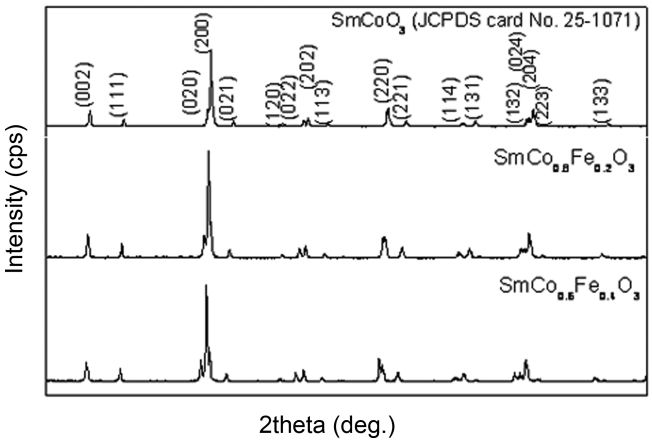

Fig. 1. XRD analysis for the $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0,0.2,0.4) samples.

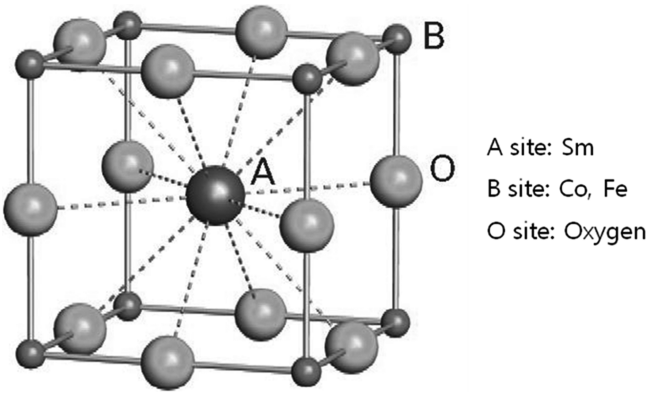

Fig. 2. $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$ perovskite structure.

나타내었다. 모든 조성에서 2차상 형성 없이 단일상이 형성되었음을 알 수 있다. Fe의 첨가량이 많을수록 peak 위치가 왼쪽으로 이동하였고, 이로써 격자상수가 증가하였음이 추측 가능하다. 격자상수가 증가한 이유로서는 Co(0.545 Å)보다 Fe(0.55 Å)의 이온반경이 큰 원인을 생각할 수 있으나 이는 좀 더 정밀한 실험을 통해 격자상수를 구하는 추가 실험을 통해 자세히 검증할 필요가 있다.[5]

$SmCo_{1-x}Fe_xO_3$는 ABO_3 perovskite 구조로 A자리에 Sm이 위치하고, B자리에 Co와 Fe가 위치한다. Fig. 2에 perovskite 결정구조를 나타내었다. Perovskite 구조는 앞서 서론에서 언급 하였듯이, 다양한 조성 변화를 통해 전기적 특성을 제어할 수 있는 장점이 있다.

순수한 $SmCoO_3$ 조성과 $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$에 Fe의 함량을 0.2, 0.4, 0.6 첨가한 조성들의 소결체를 제조하여, 온도를 변화 시키면서 제백계수를 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 조성, 모든 온도 하에서 제백계수는 양의 값을 나타내는데 이는 모든 조성에서 p형 반도체 임을 의미한다. 제백계수는 1821년 Thomas Seebeck에 의하여 발견되었으며, 제백 효과는 식 (2)와 같이 기술 된다.

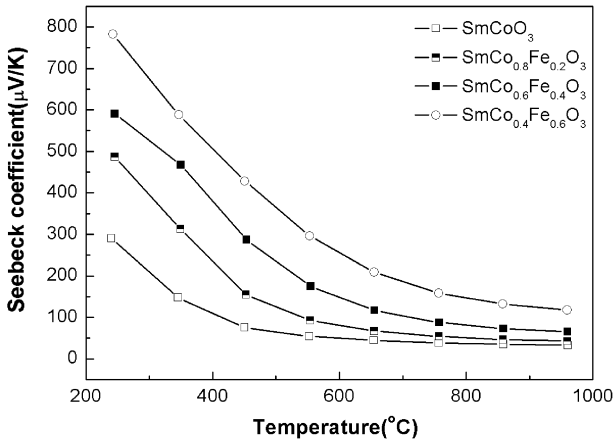

Fig. 3. Temperature dependence of Seebeck coefficient in $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$ samples.

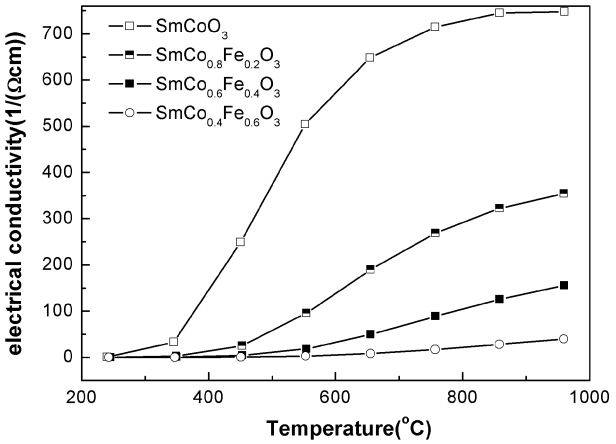

Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivity in $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$ samples.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}\left(\frac{\mu V}{K}\right) \tag{2}$$

제백계수는 아래 식 (3)과 같이 carrier 농도와 모빌리티가 작을수록 커지며 반대로 carrier 농도나 모빌리티의 온도 의존성은 클수록 제백계수가 커지는 것으로 보고되었다.[6)]

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{3}\frac{k_B T}{q}\left\{\frac{d[\ln(\sigma(E))]}{dE}\right\}E = E_F$$

$$= \frac{\pi^2 k_B}{3}\frac{k_B T}{q}\left\{\frac{1}{n}\frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu}\frac{d\mu(E)}{dE}\right\}E = E_F \tag{3}$$

제백계수 측정 결과를 보면 동일온도에서 Fe의 함량이 클수록 제백계수가 증가하는 경향을 보였다. 또한, 240°C에서 $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$ 의 x=0.6조성의 경우 제백계수의 값이 780 μ·V/K로 최대값을 보였다. Fe의 첨가에 의해 제백계수가 증가한 원인으로는 앞서 식 (3)에 나타났듯이 carrier 농도 감소와 모빌리티의 감소를 고려할 수 있으나 Co^{3+}와 Fe^{3+}의 하전이 동일한 +3가 이온임을 고려 할 때 농도의 감소라기보다는 모빌리티의 감소를 우선 고려 할 수 있다. 이온반경이 큰 Fe^{3+} 이온이 첨가되면 격자 비틀림이 발생하게 되고 그 결과, 전기전도의 scattering point로 작용하여 모빌리티를 감소시킬 수 있다.[7)] 또한 p형 perovskite 산화물 반도체의 경우 tolerance factor가 작아질 경우 대칭성이 작아져 전기전도도에 불리하다.[8)] 또한 Co^{3+} Co^{4+}의 공존이 small polaron의 농도를 증가시킨다면 Fe^{3+}의 증가는 small polaron의 농도 증가를 억제할 수도 있다. 결과적으로 이상의 원인들로 인해 식(3)에 나타났듯이 농도와 모빌리티의 온도의존성이 커져서 제백계수가 커진 것으로 해석할 수 있다.

온도를 변화시키며 $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$의 전기전도도를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전기전도도의 온도 의존

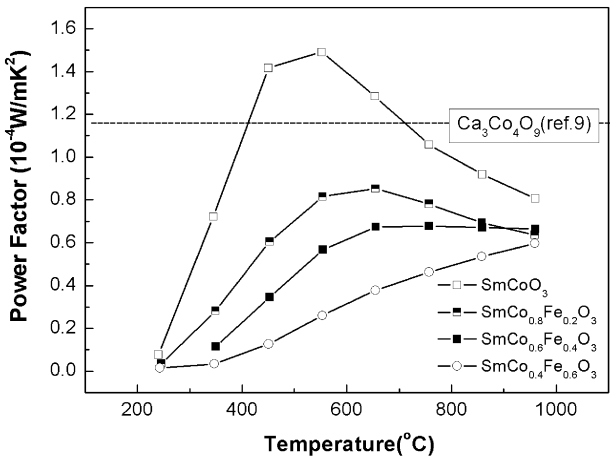

Fig. 5. Temperature dependence of Power factor in $SmCo_{1-x}Fe_xO_3$ samples.

성을 살펴보면 온도가 높아질수록 증가하는 경향을 보였고, Fe의 함량이 클수록 전기전도도의 값은 하락하였다. 이 역시 Fe^{3+}는 Co^{3+}와 같은 3+가 이온이기 때문에 carrier 농도의 변화라기보다는 모빌리티의 변화에 기인한다고 추정할 수 있다. 또한 제백계수의 증가가 전기전도도의 감소를 초래하는 열전반도체의 일반적인 현상에 부합하는 결과이다. 이상의 이유로 전기전도도의 최대값은 단일상일 때 748 1/(ohm×cm) (960°C)였다.

Fig. 5에 출력인자(PF)의 온도의존성을 나타내었다. 출력인자는 온도가 증가할수록 증가하였으며, 550°C에서 최대값을 보인 후 감소하였다. $SmCoO_3$ 의 출력인자는 550°C에서 1.49×10^{-4} W/m·K^2으로서 대표적인 P형 열전소재인 $Ca_3Co_4O_9$의 최고 출력인자 1.15×10^{-4} W/m·K^2보다 높은 값 이다.[9)]

이로서 $SmCoO_3$ 소재가 고온 열전소재로서 응용 가능성이 높음을 확인 할 수 있었다. 다만 Fe를 첨가한 경우

에는 Fe의 첨가량이 증가할수록 출력인자는 감소하였다. 향후, 출력인자 향상을 위하여 전기전도도와 제백계수 모두 향상시키는 방법을 모색해야 하며, 일례로서 donor를 첨가하는 추가 실험을 진행할 예정이다. 또한, 열전도도를 측정 하며 $SmCoO_3$ 계 소재의 ZT 값을 구해야 할 것이다.

4. 결 론

$SmCoO_3$ 계의 고온용 열전 변환 재료로서의 가능성을 확인 할 수 있었으며 최대 출력인자는 순수한 $SmCoO_3$ 시편의 경우에 $1.49\times10^{-4}W/m\cdot K^2$ (550^oC)로 나타났다. Fe의 첨가량이 증가 할수록 제백계수는 증가하는 경향을 보였는데, 그 원인으로 모빌리티의 감소와 모빌리티의 온도 의존성이 커진 것 때문으로 해석 할 수 있다. 제백계수의 최대값은 $SmCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ 조성에서 780 μV/K (240^oC) 이었다. 그러나, 전기전도도는 감소하는 경향을 보였는데 이 역시 모빌리티의 변화에 기인한다고 추정 할 수 있다. 다만, Fe 첨가 할 경우에는 출력인자는 감소하였다. 향후 전기전도도 향상과 더불어 제백계수 또한 증가 시킨다면 유용한 열전재료로 사용될 수 있을 것이다.

Acknowledgment

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업과 에너지자원기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, “High-Temperature Thermoelectric Properties of $Na_xCoO_{2-\delta}$ Single Cyrstals,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** 4644-47 (2001).
2. R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, and S. Sodeoka, “An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** L1127-L29 (2000).
3. R. Koc and H. U. Anderson, “Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of (La, Ca) (Cr, Co)O_3,” *J. Mater. Sci.*, **27** 5477-82 (1992).
4. Y. Miyazaki, “Crystal Structure and Thermoelectric Properties of the Misfit-layered Cobalt Oxides,” *Solid State Ionics.*, **172** 463-67 (2004).
5. R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides,” *Acta Cryst.*, **A32** 751-67 (1976).
6. Joseph P. Heremans, V. Jovovic, Eric S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. Jeffrey Snyder, “Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States,” *Science*, **321** 554-57 (2008).
7. Q. Yao, D. L. Wang, L. D. Chen, X. Shi, and M. Zhou, “Effects of Partial Substitution of Transition Metals for Cobalt on the High-temperature Thermoelectric Properties of $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$,” *J. Appl. Phys.*, **97** 103905 (2005).
8. L. Sudheendra, A. R. Raju, and C. N. Rao, “A Systematic Study of Four Series of Electron-doped Rare Earth Manganates, $Ln_xCa_{1-x}MnO_3$ (Ln = La, Nd, Gd and Y) Over the x = 0.02–0.25 Composition Range,” *J. Phys.: Condens. Matter*, **15** 895-905 (2003).
9. Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, and C.-W. Nanw, “Preparation of $Ca_3Co_4O_9$ and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [5] 1337-40 (2005).