

산화아연계 열전소재 연구 현황

글 _ 임영수, 서원선, 최순목
한국세라믹기술원 에너지변환소재팀

1. 서론

현대 사회의 화석연료에 대한 의존성과 고갈 우려, 그리고 이에 따른 CO₂ 배출로 인한 지구 온난화에 대한 관심이 지난 세기 후반부터 전세계적으로 고조되어 왔다. 태양광, 풍력 등 비화석 연료로부터 에너지를 얻는 신재생 에너지에 대한 중요성은 갈수록 높아져서 현재에는 이미 고도의 산업화 단계에 이르러 산업 내부에서 치열한 경쟁단계에 돌입한 분야도 등장하였다. 이와 같이 자

연에 존재하는 에너지를 이용하여 신재생 에너지로 활용하는 분야 뿐만 아니라, 활용 중에 버려지는 에너지를 전기에너지로 변환시킴으로서 에너지의 효율적 사용을 도모하는 에너지 하베스팅 분야에 대한 연구가 최근 들어 활발하게 진행되고 있다.

미국 Lawrence Livermore 국립연구소에서 조사한 결과에 따르면 전세계 에너지의 약 1/4 이상을 (~ 94.6 Quads, 1 Quad = 10¹⁵ BTU)를 소비하는 미국의 경우, 2009년 기준으로 총 에너지 사용량의 절반 이상 (~ 55%)



Fig. 1. 자동차 배폐열활용 열전발전기가 달린 승용차 (BMW, 독일).

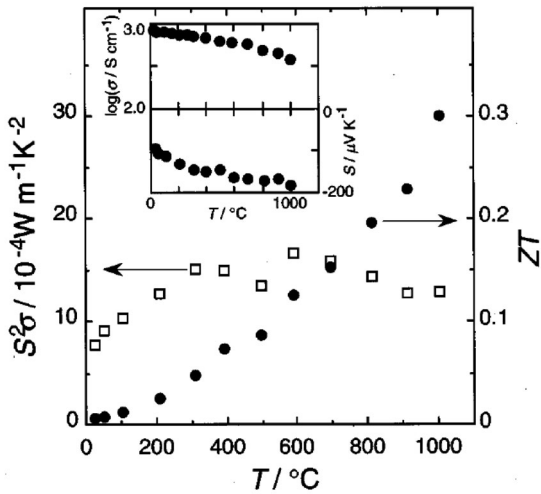


Fig. 2. 1996년 일본의 Ohtaki 박사가 최초로 보고한 Al이 첨가된 ZnO의 파워팩터와 무차원 열전성능지수⁹⁾.

이 효율적으로 사용되지 못하고 버려지고 있다. 특히 차량에 있어서는 전체 에너지의 60% 이상이 폐열 등으로 버려지고 있기 때문에, BMW, GM, Ford 등 세계 자동차 업체는 앞다투어 자동차 폐열을 활용한 열전발전 연구에 매진하고 있다. 이 중에서 가장 앞서있는 BMW의 경우, 현재 개발된 600W급 자동차 폐열 발전시스템을 1 kW급으로 성능을 향상시키는 연구를 미국 에너지성(DOE)의 지원을 받아 미국 Amerigon사, 미시건 주립대 등과 함께 공동으로 연구하고 있으며, 2011년 프랑크푸르트 모터쇼와 2012년 덴마크에서 열린 국제열전학회에 열전 발전시스템 장착으로 연비가 5% 향상된 차량을 선보인 바 있다.

이상과 같이 산업적으로 많이 연구되고 있는 대표적인 폐 열원인 자동차 배기가스의 경우 500°C 이하의 폐열이 발생하지만, 폐기물 소각로 등과 같이 그 이상 온도의 폐열을 활용하기 위하여는 고온에서 상이 안정한 열전소재가 필요하며 산화물계 열전소재가 유망한 소재 중 하나로 여겨져 왔다. 산화물계 열전소재 중에서도 특히 산화아연계 소재는 지구 표면에서 24번째로 풍부한 원소로 가격이 저렴할 뿐만 아니라, 독성이 없으며, 넓은 밴드 갭을 가짐에도 불구하고 Al 이나 Ga를 도핑할 경우 투명 전극으로 활용할 수 있을 정도로 전도성이 우수한 소재이다. 이에 1996년 일본의 Ohtaki 박사에 의해 최초로

열전 특성이 보고된 이래, 유망한 n-type 열전소재로 연구되어 왔다.

2. 본론

2.1. 산화아연계 열전소재의 특성

아연은 금속에 비해 상대적으로 큰 전기음성도를 가지며, 이에 다른 금속-산소간 결합에 비해 상대적으로 덜 이온화된 아연-산소 결합을 가지고 있다. 또한 비록 Zn^{2+} 와 O^{2-} 의 이온반경비는 기하학적으로는 O^{2-} 주위에 Zn^{2+} 가 6배위로 존재하는 것이 안정하나, 실제로는 4배위로 결합을 하고 있으며, 따라서 산화아연 결정은 ZnO_4 가 사면체의 정점을 공유하는 형태의 부르짜이트(wurtzite) 결정구조를 가지며 이때의 이온 충전율은 조밀충진 대비 낮게 된다. 이러한 충전구조에 따라 산화아연에 존재하는 아연의 오비탈은 sp^3 혼성궤도와 유사하게 여겨질 수 있으며, 따라서 산화물내의 결합은 이온결합 특성 이외에도 공유결합 특성을 많이 나타낸다. 이러한 산화아연의 특징적인 결합특성은 산화아연 내부에 아연 자리를 치환할 경우, 치환되는 원소의 고용율을 제한하게 된다. 산화아연 내에 Al의 고용도는 1 mol% 정도로 알려져 있으며, 그 이상 도핑할 경우 $ZnAl_2O_4$ 의 스피넬(spinel) 구조의 이차상을 형성하는 것으로 보고되었으며, 또한 Ga 도핑의 경우에도 $ZnGa_2O_4$ 의 이차상을 형성한다고 알려져 있다¹⁾.

약 3.4 eV의 넓은 밴드갭을 가지는 열전소재인 산화아연은 도핑을 하지 않을 경우에는 절연성을 보이나 기본적으로는 산소부족형 n형 반도체의 특성을 가진다. 그러나, 미량의 3가의 원소(Al, Ga, In)을 아연 자리에 치환할 경우 전기전도도가 비약적으로 상승하여 일본의 Minami 교수팀은 상온에서 $10^{-4} \Omega \cdot cm$ 대의 낮은 비저항이 보고한 바 있으며, 이렇게 낮은 전기전도도와 넓은 밴드갭의 특성을 지니는 산화아연은 투명전극으로까지 활용할 수 있는 수준이다²⁾. 한편, 이때 산화아연 전기전도도의 온도의존성은 반도체 거동에서 금속성 거동으로 바뀌게 되며, 따라서 고온으로 갈수록 전기전도도가 낮아지게 된다. 산화아연의 전하이동도는 상온에서 $200 cm^2/V \cdot s$ 이

단결정에서 보고되어 있으며, Al이 도핑된 산화아연에서는 $80 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이 가장 우수한 값으로 알려져 있다. 이러한 값은 가장 높은 전하이동도를 가진다고 알려진 산화주석 단결정에서의 $240 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 와 거의 비견될 수 있는 수준이다³⁾. 한편 구성원자의 낮은 원자량과 강한 상호 결합으로 인하여 산화아연은 높은 416K의 드바이 온도(Debye temperature)를 가지며, 따라서 빠른 음속의 어쿠스틱 포논(acoustic phonon)에 의해 열전달이 일어난다. 상온에서 산화아연 단결정의 열전도율은 c축 방향으로 54 W/mK 로 대단히 높은 값이며, 다결정에서도 40 W/mK 수준을 가진다⁴⁾.

도핑원소로는 상대적으로 가격이 저렴한 Al이 주로 사용되어왔으며, 산화아연 분말에 Al_2O_3 분말을 함께 섞어서 소결하는 방식으로 도핑이 진행되어 왔다. 1996년 Ohtaki 박사는 산화아연에서 아연을 Al로 2mol% 치환시 높은 무차원 열전성능지수(dimensionless thermoelectric figure of merit, $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, 여기에서 σ 는 전기전도도, S 는 제벡계수, T 는 절대온도, 그리고 κ 는 열전도도)를 지닌다고 보고하였다⁵⁾. 이때의 파워팩터(power factor $= \sigma S^2$)는 $10 \sim 18 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 이상의 상당히 우수한 값을 상당히 넓은 온도 영역에서 얻었으며, 이는 SiGe계 열전소재에 비견할 수 있을 정도의 값이다. 그러나 높은 열전도도(1000°C 에서 최저 5.4 W/mK)로 인하

여 1000°C 에서 약 0.3의 무차원 열전성능지수를 최초로 보고하였다. 한편 Ohtaki 박사는 2009년에는 Al과 Ga를 동시에 도핑하여 파워팩터와 열전도율의 동시 제어에 성공하였다⁶⁾. $\text{Zn}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.02}\text{O}$ 조성으로 1247K 에서 0.65의 최대 무차원 열전성능지수를 발표하였으며, 이는 여지껏 알려진 n형 산화물계 열전반도체에서 가장 높은 값이다. 이러한 우수한 열전특성은 기본적으로 동시 도핑에 의한 포논 산란으로 낮은 격자 열전도도의 구현이 가능하였을 뿐만 아니라, 또한 Ga의 휘발에 의한 다공성 구조의 형성으로 이러한 기공에 의한 포논 산란이 크게 작용한 것으로 열전도율 저감이 산화아연계 열전특성 향상에 중요한 인자인 것을 보여준다.

한편 MgO, NiO 등 다른 산화물과 함께 고용체를 제작하여 열전율을 낮추려는 시도가 진행되었으나, 이는 전기전도도의 저하를 불러와 전체적인 열전특성의 향상을 가져오지는 못하였다⁷⁾. 따라서 산화아연계 열전소재의 효율 향상을 위하여는 파워 팩터의 큰 손실이 없는 한도에서 열전도율을 저감하는 것이 가장 중요한 개발 방향임을 알 수 있으며, 최근 들어서는 나노구조화를 통해 열전특성을 향상시키려는 시도가 진행되고 있다.

2.2. 나노구조화 산화아연계 열전소재의 연구동향

나노구조화 산화아연계 열전소재의 제조는 주로 용액

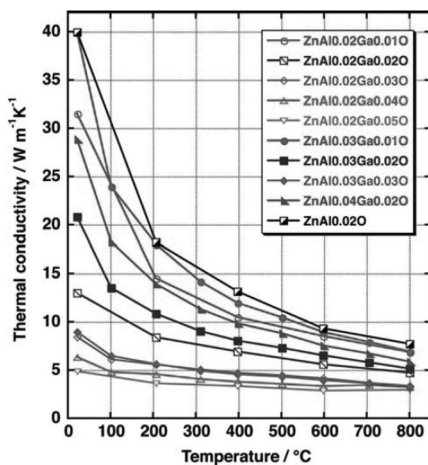


Fig. 3. Al과 Ga의 동시 도핑에 의해 비약적으로 낮아진 ZnO의 열전도율⁶⁾.

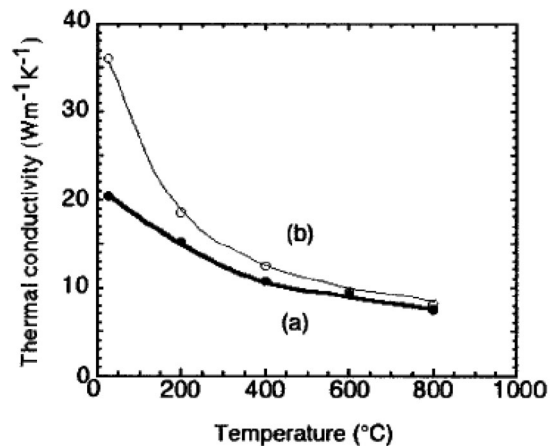


Fig. 4. 상압 소결(a)과 열간 가압 소결법(b)으로 제작된 Al이 도핑된 ZnO의 온도에 대한 열전도도 변화⁸⁾.

기반공정을 통해 ZnO 나노입자를 합성한 후 열간 가압 소결법 (Hot press)나 방전 플라즈마 소결법 (Spark plasma sintering)과 같은 차세대 소결 방법을 통해 나노 입자의 결정립 성장을 억제시키며 벌크화하는 과정으로 이루어지고 있다.

2002년에 일본 AIST의 Fujishiro는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 와 oxalic acid의 혼합 용액을 통해 10~100nm의 크기를 가지는 Al이 1~2mol% 도핑된 ZnO 나노입자를 합성한 후, 상압 소결과 열간 가압 소결법으로 벌크체를 제작하여 소결법에 대한 열전특성의 차이를 보고하였다⁸⁾. 1400°C에서 2시간 동안 상압 소결한 샘플의 ZnO 결정립 크기는 3~5 μm 를 가지는 반면 950°C에서 2시간 동안 열간 가압 소결한 샘플의 경우는 결정립 크기가 1 μm 이하로 상압 소결법에 비해 ZnO의 결정립 성장이 억제되어 나노구조가 유지되는 것을 보였다. Al이 1mol% 도핑된 ZnO 나노입자를 상압 소결과 열간 가압 소결법으로 제작한 샘플의 온도에 대한 열전도도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 열간 가압 소결법으로 소결한 샘플은 상온에서 20.4W/mK의 열전도도를 보이며 온도가 증가할수록 감소하다가 1053K에서는 7.5W/mK의 열전도도를 보였다. 상압 소결로 제작한 샘플보다 낮은 열전도도를 보이는 이유는 열간 가압 소결법으로 제작한 샘플에서 나노구조로 인해 포논의 산란이 보다 효과적으로 발생하였기 때

문으로 해석된다. 결과적으로 Al이 1mol% 도핑된 ZnO 나노입자를 열간 가압 소결법으로 제작한 샘플로 1053K에서 0.088의 무차원 열전성능지수를 발표하였다.

또한 2010년에 일본 AIST의 Kinemuchi는 Ga이 0.26at% 도핑된 ZnO 나노입자를 방전 플라즈마 소결법을 이용해서 나노크기의 결정립을 가지는 ZnO 벌크체를 제작하여 결정립 크기에 대한 열전특성을 보고하였다⁹⁾. Kinemuchi가 보고한 ZnO 결정립 크기에 대한 열전도도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 결정립 크기가 감소할수록 열전도도가 감소하는 것을 알 수 있으며, 나노크기의 결정립을 가지는 ZnO의 열전도도가 Ohtaki 박사⁵⁾가 보고한 ZnO 보다 낮은 열전도도 값을 가지는 것으로 보고하였다. 결정립의 크기가 작아질수록 낮은 열전도도 값을 보이는 것은 결정립계에서 일어나는 포논의 산란 때문이고, 이 논문에서 발표한 열전도도 측정 값은 결정립계 산란 효과를 나타내는 Callaway 모델과도 잘 맞는 것을 논문을 통해 확인하였다. 결정립계 산란은 열전도도 뿐만 아니라 전기전도도에도 영향을 미쳐 결정립 크기가 감소할수록 낮은 전기전도도를 보였으며, 반면 제베크계수는 결정립 크기의 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 발표되었다. 이 연구에서는 산화아연계 열전소재에서 나노구조화를 통한 열전도도의 저감 효과는 확인하였으나, 전기전도도의 저감도 동시에 수반되었기 때문에 결과적

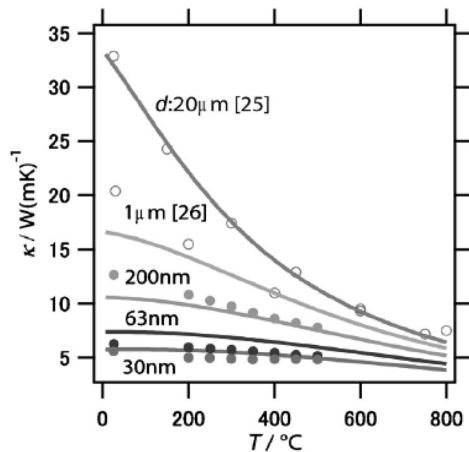


Fig. 5. ZnO 결정립 크기에 대한 열전도도의 변화⁹⁾.

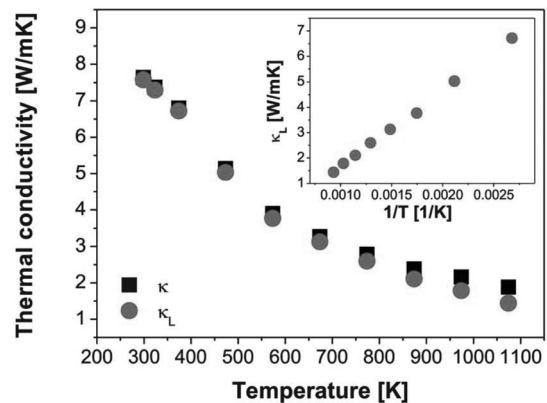


Fig. 6. ZnAl_2O_4 나노석출물을 가지는 ZnO 나노복합체의 낮은 열전도도¹¹⁾.

으로는 Ohtaki 박사⁵⁾가 보고한 ZnO의 무차원 열전성능 지수 보다는 낮은 값을 보였다.

한편, 2011년에 미국 Rensselaer Polytechnic Institute의 Jood는 Al이 0.25 ~ 2at% 도핑된 ZnO 나노복합체를 제작하여 1000K에서 0.44의 무차원 열전성능지수를 발표하며 1996년에 Ohtaki 박사가 보고한 무차원 열전성능 지수보다 높은 값을 나노구조화를 통해 처음으로 달성하였다.¹⁰⁾ Jood는 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, oleylamine과 pentanediol을 전구체로 하여 마이크로와 합성법을 통해 35 nm 정도의 결정립 크기를 가지는 Al이 도핑된 ZnO 나노입자를 합성하고, 합성된 나노입자를 냉간 정수압 성형과 950°C에서 상압 소결을 통해 벌크체로 제작하였다. 제작된 벌크체는 25 ~ 250 nm의 크기를 가지는 ZnO 결정립과 ZnAl_2O_4 나노석출물로 구성되어 있는 것을 미세구조 분석을 통해 확인하였다. 이로 인해 포논이 결정립계에서 산란되는 것뿐만 아니라 ZnO와 ZnAl_2O_4 나노석출물 간의 계면에서도 추가적으로 산란이 일어나기 때문에 Al이 0.25at% 도핑된 샘플에서 상온에서는 3W/mK, 1000K에서는 1.9W/mK의 열전도도를 나타내었고, 이 값은 보고된 산화아연계 열전소재 중에서 가장 낮은 열전도도를 기록하였다. 나노구조화로 인한 파워팩터의 저감없이 1000K에서 $8.4 \times 10^{-4} \text{W/mK}^2$ 정도의 파워팩터를 보이며 나노구조가 없는 벌크 샘플과 비슷한 값을 얻었기 때문에 지금까지 보고된 나노구조화 산화아연계 열전소재 중에서 가장 높은 무차원 열전성능지수를 이 연구에서 달성할 수 있었다.

최근 필자가 속한 한국세라믹기술원에서는 Al이 도핑된 ZnO 나노입자로부터 Al이 도핑된 ZnO 나노복합체를 방전 플라즈마 소결법으로 합성하여 Al 도핑과 나노구조체가 전하 전송 특성과 열전특성에 미치는 영향에 대한 연구 결과를 발표하였다¹¹⁾. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 hexamethylenetetramine을 전구체로 사용하여 솔루션 방법을 이용하여 90nm 정도의 크기를 가지는 Al이 2mol% 도핑된 ZnO 나노입자를 합성하였다. 방전 플라즈마 소결은 900°C에서 진행하였고 소결 시간과 소결 압력은 각각 5분과 50MPa로 설정하였다. 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 소결체를 제작하였기

때문에 나노입자의 결정립 성장이 효과적으로 억제되어 평균 200nm의 크기를 가지는 결정립이 소결체를 구성하고, 100nm 정도의 크기를 가지는 ZnAl_2O_4 나노석출물이 소결체의 전 지역에 걸쳐 생성되는 것을 미세구조 분석을 통해 밝혀내었다. Fig. 6에 온도에 대한 열전도도의 변화를 나타내었다. 상온에서 7.6 W/mK의 열전도도를 보이며 온도에 따라 감소하는 경향을 보이다 1073 K에선 2 W/mK 이하의 낮은 열전도도 값을 나타낸다. 이처럼 낮은 열전도도 값을 나타내는 이유는 앞서 2011년에 발표한 Jood의 결과와 마찬가지로 나노복합체 내에 나노 크기를 가지는 결정립과 ZnAl_2O_4 나노석출물에서 포논의 산란이 효과적으로 일어나기 때문이다. 고온 홀 측정 결과를 통해 캐리어 농도는 온도에 따라 큰 변화를 보이지 않으며 평균 $6.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 의 값을 나타내는 축퇴 반도체의 특성을 가진다는 것과 이동도의 변화가 전기전도도 변화에 주도적인 영향을 미치게 된다는 것을 밝혀내었다. 이를 통해 합성된 ZnO 나노복합체가 1996년에 Ohtaki가 보고한 Al이 도핑된 ZnO보다 낮은 전기전도도를 나타내는 것으로 보아, 결정립계 산란이 전하 전송에서의 주요한 산란 메커니즘으로 해석된다. 제백계수는 온도가 증가할수록 선형적으로 증가하는 경향성을 보이고, Pisarenko relation을 통해 합성된 ZnO 나노복합체의 상태밀도 유효질량이 0.33 m_0 인 것을 밝혀내었다. 결과적으로 2 mol%의 Al 도핑으로 축퇴 도핑된 ZnO 나노복합체에 대해서 1073K에서 0.38의 무차원 열전성능지수를 달성하였다.

참고문헌

1. T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, and H. Arai, "Thermoelectric Properties of Al-doped ZnO as a Promising Oxidematerial for High-temperature Thermoelectric Conversion," *J. Mater. Chem.*, **7** 85-90 (1997).
2. T. Minami, "New n-type Transparent Conducting Oxides," *MRS Bull.*, **25** 38-44 (2000).
3. P. Wagner and R. Helbig, "Hall Effect and Anisotropy of Mobility of Electrons in ZnO," *J. Phys. Chem. Solids*, **35** 327-35 (1974).
4. G.A. Slack, "Thermal Conductivity of II-VI Compounds and Phonon Scattering by Fe^{2+} Impurities," *Phys. Rev.*

- B*, **6** 3791-800 (1972).
5. M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, and H. Harai, "High-temperature Thermoelectric Properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$," *J. Appl. Phys.*, **79** 1816-18 (1996).
 6. M. Ohtaki, K. Arai, and K. Yamamoto, "High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics," *J. Electron. Mater.*, **39** 1234-38 (2009).
 7. S. Katsuyama, Y. Takagi, M. Ito, K. Majima, H. Nagai, H. Sakai, K. Yoshimura, and K. Kosuge, "Thermoelectric Properties of $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mgy})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ Ceramics Prepared by the Polymerized Complex Method," *J. Appl. Phys.*, **92** 1391-98 (2002).
 8. Y. Fujishiro, M. Miyata, M. Awano, and K. Maeda, "Effect of Microstructural Control on Thermoelectric Properties of Hot-pressed Aluminum-doped Zinc Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** 2063-66 (2003).
 9. Y. Kinemuchi, H. Nakano, M. Mikami, K. Kobayashi, K. Watari, and Y. Hotta, "Enhanced Boundary-scattering of Electrons and Phonons in Nanograined zinc Oxide," *J. Appl. Phys.*, **108** 053721 (2010).
 10. P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S.X. Dou, and G. Ramanath, "Al-doped zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties," *Nano Lett.*, **11** 4337-42 (2011).
 11. W.H. Nam, Y.S. Lim, S.-M. Choi, W.-S. Seo, and J.Y. Lee, "High-temperature Charge Transport and Thermoelectric Properties of a Degenerately Al-doped ZnO Nanocomposite," *J. Mater. Chem.*, **22** 14633-638 (2012).

●● 임 영 수



- 2001년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 2001년 프랑스국립과학원 결정성장기구조연구소 Post-Doc
- 2003년 LG화학/기술연구원 선임연구원
- 현재 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 책임연구원

●● 서 원 선



- 1988년 연세대학교 세라믹공학과 석사
- 1992년 일본 동경대학교 공업화학 공학박사
- 2000년 일본 나고야대학교 공학연구과 부교수
- 현재 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부장

●● 최 순 목



- 2000년 연세대학교 세라믹공학과 박사
- 2000년 삼성전기 중앙연구소 LCR 사업부 책임연구원
- 2003년 Penn. State University Post-Doc
- 현재 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 선임연구원