

경금속 산화물계 열전소재 연구 현황

글 _ 김성웅
성균관대학교

1. 열전기술 개요와 문제점

열전현상은 전기에너지와 열에너지의 상호 가역적이며 직접적인 에너지 변환을 의미하며, 온도차에 의해 재료 내부의 전자 또는 정공이 이동과 함께 열 전달에 의해 발생하는 현상이다. 열전재료는, 외부로부터 인가된 전류에 의해 재료의 양단에 온도차가 발생하는 펠티어효과(Peltier effect)를 이용하여 냉각 분야에 응용하고 재료 양단에 발생된 온도차에 의해 기전력이 발생하는 제백효과(Seebeck effect)를 이용한 발전 분야에 응용할 수 있다.¹⁾

펠티어효과를 이용한 열전냉각 기술은 이미 상용화된 기술로, (1) 온실가스를 유발하는 냉매가스를 대체할 수 있으며, (2) 냉각에 필요한 가스압축기가 없어 compact 시스템을 구현 할 수 있으며 그에 따른 진동과 소음이 없다. 또한 (3) ±0.1°C 수준의 정밀한 온도제어가 가능하며 고밀도 냉각이 가능하다. 한편, 제백효과를 이용한 열전발전 기술은 응용을 위해 현재 개발중인 기술로, (1) 가동부가 없어 수명이 길며, (2) 폐열을 전기로 변환시킬 수 있어 온실가스를 저감시킬 수 있고 (3) 출력밀도가 높아 소형, 경량으로 휴대기기의 전원으로 적합하다.

그러나 열전 냉각 기술은 가스압축식 냉각기술에 비해 효율이 현저히 떨어지며 소형 냉각기와 고밀도 냉각이 필요한 chip cooling 등의 특수냉각 분야 응용에 한정되어 있다. 또한 열전 발전 기술도 재료의 낮은 에너지 변환 효율로 인해 에너지 기술의 주류에서 제외되어왔다.

최근 고성능 소재의 개발과 전기자동차용 고효율 난방기술에 대한 필요성이 증가하여 새롭게 주목을 받고 있으나 범용 냉각 시스템 구현을 위해서는 열전냉각 효율 향상이 필수적이며, 이를 위해서는 현 상용소재 대비 2-3배 이상 성능의 열전냉각소재가 개발되어야 한다. 신재생 에너지원의 개발, 온실가스 저감 및 저탄소화에 대한 요구의 증대 및 발전의 에너지원으로 폐열을 사용하므로 화석에너지의 사용량을 저감할 수 있으며, 온실가스 저감효과를 수반하므로 미래의 신재생 에너지 기술의 한 분야로 인식되고 있다. 특히 열전발전의 상용화는 재료의 변환 효율 향상, 열전모듈의 가격 저감, 신소재 개발 등으로 가속화되고 있으며, 자연열, 산업폐열 이용 발전 등의 응용분야로 제시되고 있다. 열전소재의 특성이 직접적으로 열전모듈의 성능을 좌우하므로 열전냉각 및 발전 기술의 상용화 확대는 높은 변환 효율을 나타내는 열전소재를 개발하는 것이 핵심 요소이다.

2. 열전소재 개요와 문제점

열전소재의 변환 효율은 제백계수 전기전도도, 열전도도에 의해 결정되며, 무차원 성능지수 (dimensionless figure of merit, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$)로 정의된다. 여기서, Z, T, α , σ , κ 는 각각 성능지수 (figure of merit), 절대온도, 제백계수, 전기전도도, 열전도도를 나타낸다. 따라서 높은 변환 효율을 나타내는 열전소재는 높은 제백계수, 높은 전기전도도와 낮은 열전도도의 3 요소를 만족해야한다

다. 그러나 전기전도도와 제벡계수는 소재의 전하농도에 의존하는 trade-off 관계를 나타내며, 열전도도는 전하에 의한 열전도도와 격자진동에 의한 열전도도의 합으로 전기전도도가 증가하면 전하에 의한 열전도도가 함께 증가하는 물리적 제한으로 각각의 계수들을 독립적으로 제어하는 것은 불가능하다. 즉, 이상의 3 조건을 동시에 만족시키는 소재의 개발은 이론적으로 불가능하다는 것이 일반적인 인식이다.

한편, 현재 state-of-the-art 열전소재로 Bi-Te계, Pb-Te계, Co-Sb계 등 반도체 특성의 금속간화합물들이 연구되고 있으나 환경과 인체에 유해한 중금속 원소와 고가의 원소들을 함유한 소재가 대부분으로 친환경을 목표로 하는 에너지 변환 분야에 이용한다는 점은 딜레마라고 할 수 있다. 또한 상기 물질들에서 저온열전냉각분야에 이용되는 Bi-Te계를 제외하고 중고온에서 열전발전 분야에 이용되는 물질들의 대부분은 여전히 고온에서의 안정성, 예로, 고온에서의 분해 및 증발로 인한 조성 변화와 열전성능 변화 문제가 완전히 해결되지 못하고 있는 실정이다.

3. 산화물 열전소재 연구 동향과 경금속 산화물의 가능성

한편, 산화물은 지구표면에 존재하는 물질 중 구성원소가 양적으로 가장 풍부한 산소와 결합하고 있어서 일반적으로 가격이 저렴하며 독성이 없고 높은 용점에 따른 높은 내열성으로 열/화학적으로 우수한 안정성을 나타내는 물질로 알려져있다 (Fig. 1의 Clark Number 참조). 그러나 열전소재로서의 산화물은 금속간화합물 열전소재에 비해 낮은 열전변환 성능때문에 거의 주목을 받지 못하였다. 그 중에서도 가벼운 원자 질량의 산소가 높은 열전도도의 주요 원인이기 때문에 부적합하다는 것을 알 수 있다. 또한, 산화물의 강한 이온결합성때문에 전도전하가 이온에 국재되는 성향이 강해 원자간 궤도의 중첩이 작아서 낮은 전하 이동도, 즉 전기전도도가 낮다는데 원인이 있다. 그럼에도 불구하고 산화물 열전소재는 대부분 온도에 따라 전하 농도가 변화하지 않는 축퇴반도

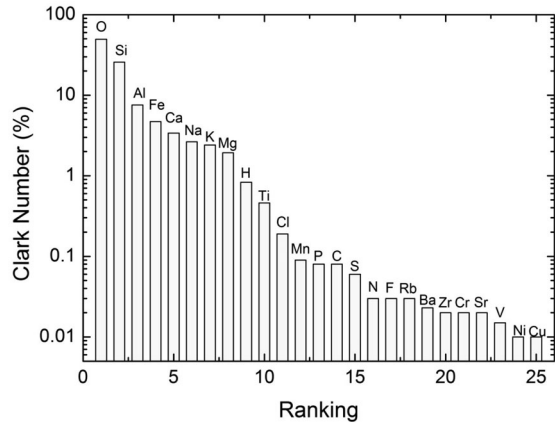


Fig. 1. 지표상에 존재하는 원소의 부존량을 나타내는 Clark Number 그래프

체 특성을 나타내고 온도 증가에 따라 화학포텐셜이 감소하여 제벡계수가 증가하는 거동을 나타내기 때문에 저온에서는 열전성능이 매우 낮지만 온도증가에 따라 열전소재로서의 전기적 특성이 증가하는 경향을 나타내고 높은 열전도도 또한 고온에서의 격자진동간 산란이 커져 낮은 열전도도를 나타내게 됨에 따라서 고온에서의 열전발전 소재로의 이용 가능성은 충분하다고 할 수 있다.²⁾

3.1. 산화물 열전소재 연구

일본 와세다 대학교의 Terasaki 교수가 p-type 열전소재로서 층상구조 Na-Co-O 시스템에서 매우 높은 열전성능을 보고한 1990년대 중반 이후 산화물 열전소재에 대한 연구가 활발해지기 시작하였다.³⁾ 1994년 Slack 교수에 의해 Phonon Glass and Electron Crystal (PGEC)이라는 단순 결정구조에서 Glass의 낮은 열전도도와 결정의 높은 전기적 특성을 하나의 소재에서 실현시키고자 하는 개념 (Fig. 2)이 발표된 이후 산화물에서도 electronic system 과 phonon system을 동시에 조절하기 위해 서로 다른 조성과 결정 구조를 가지는 두 종류 이상의 nanoblocks을 포함하는 복잡한 층상구조 산화물이 캐리어와 포논의 전도도를 각각 효과적으로 조절할 수 있다는 아이디어가 실현된 결과이다.^{4,5)}

위에 설명한 것처럼 NaCo₂O₄은 800 K에서 ZT=1 정도의 상당히 높은 고온열전특성을 나타낸다. 그러나 여전

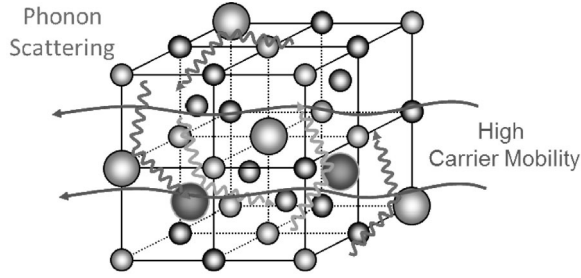


Fig. 2. Slack 교수에 의해 제안된 Phonon Glass and Electron Crystal(PGEC) Concept.⁷⁾

히 800 K 이상의 고온에서는 Na이 급격히 빠져 나와 조성이 변하면서 결정구조가 붕괴되는 해결해야 할 문제가 남아있다. 또한, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 같은 층상 코발트 산화물은 고온의 환원분위기에서 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 등의 다른 조성의 산화물로 분해되는 단점이 여전히 남아있다.⁶⁾

현재, 성능이 높은 산화물 열전모듈 개발에 가장 큰 문제는 p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 쌍을 이룰 열전성능이 높은 n-type 소재가 없다는고 현재까지 보고된 n-type 재료는 SrTiO_3 , CaMnO_3 , $(\text{Zn,Al})\text{O}$, $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ 등으로 모두 1000 K에서 0.5 이하의 낮은 성능지수를 나타낸다는데 있다. 따라서 n-type 열전소재개발은 현재 고온용 열전모듈 개발에 있어서 핵심 분야 중 하나로 인식되고 있다.⁷⁾

따라서, 성능향상을 위한 방안으로 캐리어와 포논의 이동을 독립적으로 제어하기 위해 서로 다른 조성과 결정 구조를 가지는 두 종류 이상의 nanoblocks 또는 nanosheets

가 연결된 구조의 초격자 (superlattice) 또는 hybrid crystal을 개발, 낮은 열전도도와 높은 전기전도도를 동시에 얻기 위한 nanoblock integration 방법이 많이 연구되고 있다. 이와 관련해서는 Fig. 3처럼 MIT의 Hicks와 Dresselhaus에 의해 이론적인 계산결과가 1993년 발표되었고 $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 의 multiple-quantum-well (MQW) 구조를 제작하여 캐리어가 전도층내에 2차원적으로 갇혀있는 형태를 실현시켜 거대 제벡계수화를 실험적으로 증명하였다.^{8,9)} 이는 2-dimensional electron gas (2DEG) 현상에 따른 것으로 Bulk 재료에 비해 2.5배 높은 제벡 계수가 보고 되었다.

이러한 2DEG 효과는 Fig. 4에 나타난 산화물 시스템에서도 실현되었다. 절연층인 SrTiO_3 기판위에 TiO_2 를 Pulsed Laser Deposition법에 의해 적층하면 두 물질의 계면에서 2DEG가 형성되어 벌크 SrTiO_3 의 제벡계수보다 10배 정도 높은 값을 나타냈다. 또한, 절연층인 SrTiO_3 와 전도층인 Nb-doped SrTiO_3 를 Pulsed Laser Deposition법에 의해 주기적으로 적층한 인공초격자 (artificial superlattice) 산화물의 제벡계수가 상온에서 bulk 재료 보다 5 배 높게 나타났고 900K 정도의 고온에서도 MQW 구조는 붕괴되지 않으며 거대제벡효과를 발현하는 것으로 확인되었다. 그러나, 이러한 2DEG 및 인공초격자는 박막 형태로만 국한된다는 단점이 있어서 실제 모듈제작 등에 적용되기에는 여전히 숙제로 남아있다.¹⁰⁾

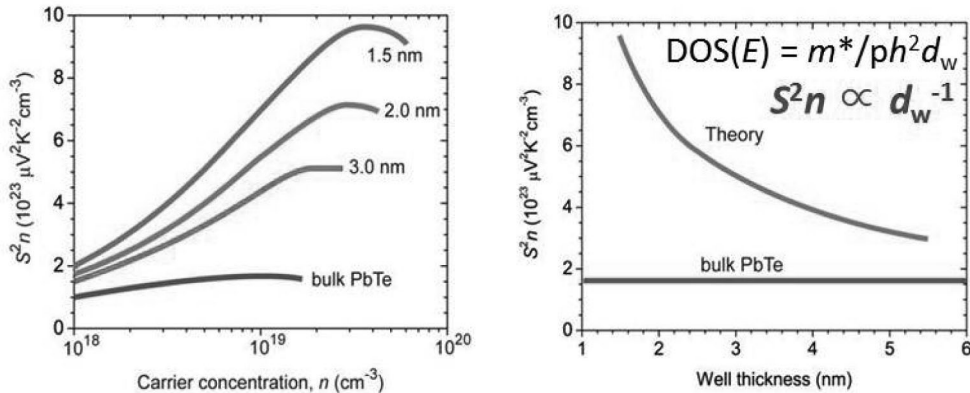


Fig. 3. Hicks와 Dresselhaus에 의해 제안된 Quantum Confinement 효과에 따른 열전성능 향상 설명 그림⁸⁾.

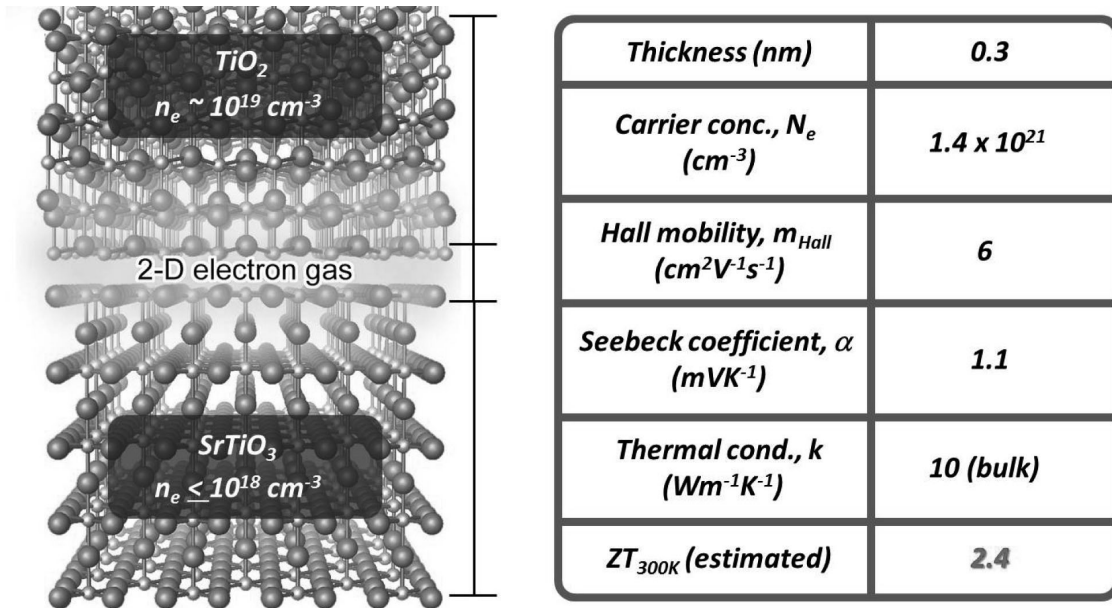


Fig. 4. 산화물 시스템에서 2-dimensional Electron Gas (2DEG) 현상에 따라 얻어진 무차원열전성능지수 $ZT=2.4^{10}$.

3.2. 경금속 산화물 열전소재 연구

경금속 산화물로 대표되는 SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 물질들은 밴드갭이 큰 투명한 절연체 물질로 알려져있고 이 때문에 열전소재로 이용하는 것은 불가능하다고 믿어져 왔고 실제 열전소재로서의 연구는 전무한 상황이다. 그러나 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 와 같은 절연체 물질이, Fig. 5와 같이 나노크기의 케이지 구조를 이용하여 고농도의 격자간 전자를 나노케이지 내에 속박시킴에 따라서 반도체를

거쳐 금속적인 전도특성을 보이는 전도체로 변화되었다. 위 물질은 격자간 전자에 의해 발현되는 기능성으로 새로운 전자소재로 여겨지고 있으며 전자화물이라고 불리는 물질이다. 위 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 전자화물에 대한 열전특성을 전자농도의 변화에 따라 조사한 결과를 소개한다.

Fig. 6은 케이지에 속박된 전자농도의 변화에 따른 전기전도도의 온도의존성을 나타낸다. Fig.6에 나타난 바와 같이 전자농도가 $10^{21} cm^{-3}$ 을 넘는 전자화물은 온도의

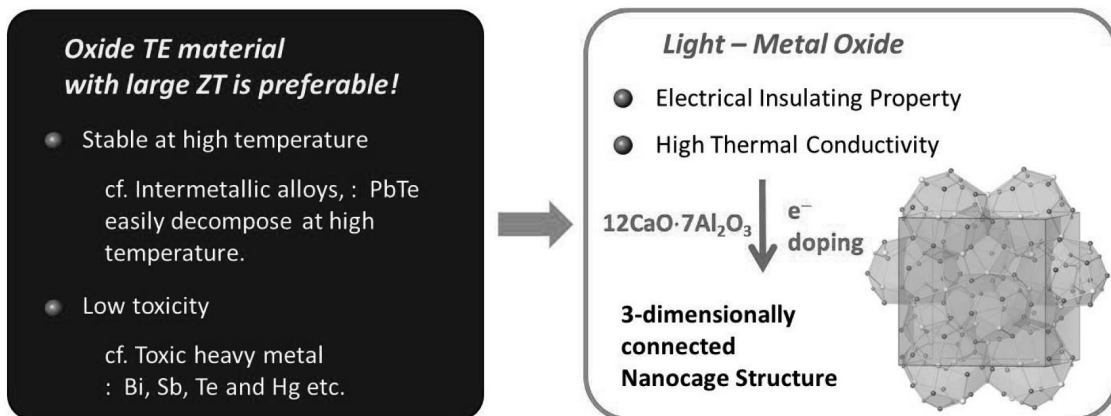


Fig. 5. State-of-the-art 열전소재의 문제점과 경금속산화물 열전소재로서의 문제점 및 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 경금속산화물의 열전소재화 전략.

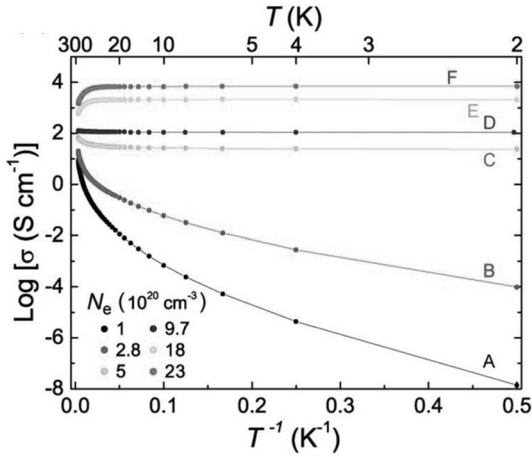


Fig. 6. 12CaO · 7Al₂O₃ 전자화물의 전자농도에 따른 전기전도도의 온도의존성¹¹⁾.

감소에 따라 전기전도도가 감소하는 금속적인 거동을 보이고 실온에서의 전기전도도는 최고 1500S/cm를 나타낸다. 한편 전자농도가 10^{21}cm^{-3} 이하인 전자화물은 반도체 특성을 보이고 전기전도도는 100S/cm를 나타낸다. 한편 위 12CaO · 7Al₂O₃ 전자화물의 제백계수는 낮은 전자농도에도 불구하고 100 $\mu\text{V/K}$ 정도의 낮은 제백계수를 나타낸다 (Fig. 7). 이 특성은 격자간 전자가 공간을 점유하여 기본적인 s-nature 전자이기 때문으로 실제 유효질량(m^*)은 1 m_0 정도로 낮은 것이 기인한다. 따라서 12CaO · 7Al₂O₃ 전자화물은 Fig. 6과 7에 보여지는 것처럼 전기전도도와 제백계수의 변화는 일반적인 반도체의 열전특성변화를 그대로 나타내고 Power Factor의 값이 실온에

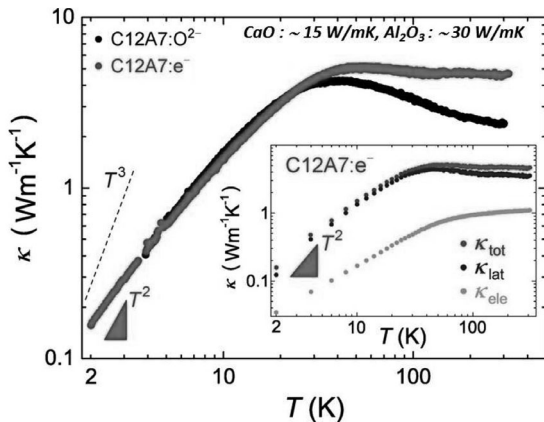


Fig. 8. 12CaO · 7Al₂O₃ 절연체 (C12A7:O²⁻)와 전자화물(C12A7:e⁻)의 열전도도 온도의존성¹¹⁾.

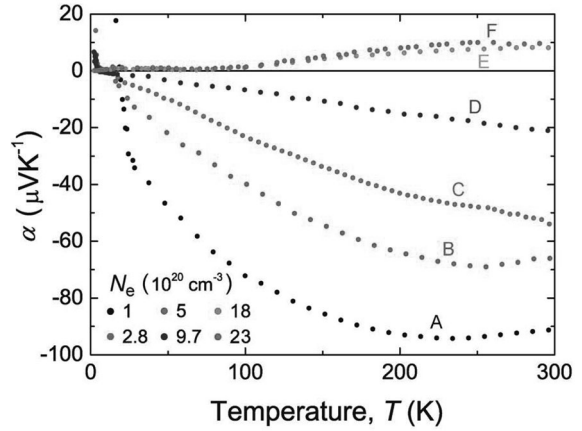


Fig. 7. 12CaO · 7Al₂O₃ 전자화물의 전자농도에 따른 제백계수의 온도의존성¹¹⁾.

서 $0.2 \times 10^{-4} \text{W/mK}^2$ 의 값을 나타내는 소재이다. 실제 이 값은 일반적인 열전소재에 비교할때 상당히 낮은 값으로 이를 높이기 위한 노력이 요구된다.¹²⁾

한편, 열전도도는 상당히 흥미로운 결과를 나타낸다. Fig. 8은 전자를 함유하지 않은 12CaO · 7Al₂O₃ 절연체와 금속적인 특성을 보이는 12CaO · 7Al₂O₃ 전자화물의 열전도도의 온도의존성을 나타낸다. CaO와 Al₂O₃의 실온에서의 열전도도는 각각 15W/mK과 30W/mK로 일반적인 산화물처럼 높은 값을 보이나 두 산화물로 구성된 12CaO · 7Al₂O₃ 절연체는 약 2W/mK의 낮은 값을 보인다. 또한 전자농도가 10^{21}cm^{-3} 이상인 금속적인 특성을 보이는 전자화물도 약 2W/mK의 낮은 값을 나타낸다. 이처럼 경금속 산화물임에도 낮은 열전도도를 나타내는 이유는 격자진동의 평균이동거리가 케이지 2개의 거리보다 짧은 것에 있다. 또한 저온에서 단결정 샘플의 열전도도가 일반적인 결정의 T^3 의 온도의존성을 보이지 않고 비정질 물질의 온도의존성인 T^2 의 온도의존성을 보이는 점 또한 나노케이지가 삼차원적으로 연결된 구조에서 비롯된 특징이라고 할 수 있다. 따라서 고온에서 열전발전에 적합한 경금속 산화물의 열전소재를 개발하기 위해서는 나노구조를 가지는 물질의 선택과 전기전도성을 부여하기 위한 구조적 공간의 필요성 및 s-nature 전자보다 d-band로 구성된 전도체의 개발이 필요하다고 할 수 있다.

또한 2DEG와 같은 현상을 실현시킬 수 있는 벌크형 층상구조 물질의 개발에 따른 거대 제벡효과를 목표로 하는 연구가 절실히 요구된다.

참고문헌

1. G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, "Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments," *Springer* (2001).
2. H. Jin, Y. Liu, and R. Funahashi, "Oxide Thermoelectrics: The Challenges, Progress and Outlook," *J. Mater. Res.*, **26** 1762 (2001).
3. I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, "Large Thermoelectric Power in NaCo₂O₄ Single Crystals," *Phys. Rev.*, **56** R12685 (1997).
4. G.A. Slack, "New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling," pp.407-440, in CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, 1995.
5. K. Koumoto, Y.F. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, and R. Funahashi: "Oxide Thermoelectric Materials, Ananostructuring Approach," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40** 363 (2010).
6. H. Ohta, K. Sugiura, and K. Koumoto, "Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials p-type Ca₃Co₄O₉ and n-type SrTiO₃," *Inorg. Chem.*, **47** 8429 (2008).
7. S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuga, S. Sodeoka, and T. Tanaka, "Power Generation of a p-Type Ca₃Co₄O₉ /n-type CaMnO₃ module," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **4** 535 (2007).

8. L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, "Effect of Quantum-well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit," *Phys. Rev.*, **47** 12727 (1993).
9. L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, and M.S. Dresselhaus, "Experimental Study of the Effect of Quantum-well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit," *Phys. Rev.*, **53** 10493 (1996).
10. H. Ohta, S. W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, and K. Koumoto, "Giant thermoelectric Seebeck Coefficient of a Twodimensional Electron Gas in SrTiO₃," *Nat. Mater.*, **6** 129 (2007).
11. S. W. Kim, R. Tarumi, H. Iwasaki, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, "Thermal Conductivity and Seebeck Coefficient 12CaO · 7Al₂O₃ Electride with a Cage Structure," *Phys. Rev.*, **80** 075201 (2009).

●● 김성웅



- 2003년 일본 동경공업대학 재료물리전공 박사
- 2008년 일본 동경공업대학 응용세라믹연구소 조교수
- 2009년 일본 동경공업대학 프론티어연구센터 부교수
- 현재 성균관대학교 에너지과학과 부교수