(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0121335
(43) 공개일자 2015년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0046556
(22) 출원일자 2014년04월18일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
동의대학교 산학협력단
부산광역시 부산진구 엄광로 176(가야동)
(72) 발명자
김건태
대구광역시 달서구 장기동 장기초록나라 813-1 (13/5)
센고단 시바프라카쉬
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50, 자연과학관 705-3호 (울산과학기술대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
전용준

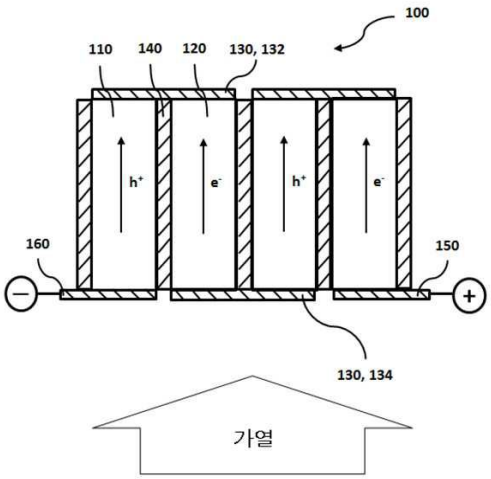
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 에너지 하베스팅 장치**

(57) 요 약

본 발명은, 높은 온도에서 안전성을 가지고 무해한 열전 물질로 구성된 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 에너지 하베스팅 장치를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 하베스팅 장치는, 열 에너지를 전기 에너지로 변환시키고, $RET_2O_{6-\delta}$ 의 화합물을 포함하는 열전 물질층을 포함한다. 여기에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알카리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

권오훈

대구광역시 수성구 동대구로14길 93-8 (지산동)

신지영

부산 남구 분포로 111, 139동 1701호 (용호동, 엘지메트로시티아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011T100100628

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 신재생에너지융합원천기술개발(전력기금)

연구과제명 고효율 장기안정성을 위한 고체 산화물 연료전지용 신개념 나노 전극 재료 개발 및 공정 제어

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

열 에너지를 전기 에너지로 변환시키고, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는 열전 물질층;

을 포함하는, 에너지 하베스팅 장치.

<화학식 1>

$RET_2O_{6-\delta}$

상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알카리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 에너지 하베스팅 장치.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 E는, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 에너지 하베스팅 장치.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 T는, 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 에너지 하베스팅 장치.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는, 에너지 하베스팅 장치.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 열전 물질층은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 에너지 하베스팅 장치.

<화학식 2>

$RBaMn_2O_{6-\delta}$

상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은 $YBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, $NdBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, 또는 $PrBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물을 포함하는, 에너지 하베스팅 장치.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 열전 물질층은 p-형 도전성 물질을 포함하는, 에너지 하베스팅 장치.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 열전 물질층은 n-형 도전성 물질을 포함하는, 에너지 하베스팅 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 에너지 하베스팅 장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 에너지 하베스팅 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에너지 하베스팅 재료들 중 하나인 열전 물질은 열 기전력을 통하여 열 에너지를 전기 에너지로 직접적으로 에너지를 변환시킬 수 있다. 이러한 에너지 변환은 물질에 의하여만 수행되기 때문에, 전력 생산에서 움직임이 없고 따라서 신뢰성이 높다. 추가적으로, 열전 방식의 에너지 하베스팅 장치는 폐기물의 발생이 없으므로 친환경적이다. 또한, 열전 방식의 에너지 하베스팅 장치는 폐열을 사용할 수 있으므로, 발전 시스템의 효율을 증가시킬 수 있다.

[0003] 최근에는, 산화물 물질을 이용한 열전 물질을 이용하여 에너지 하베스팅 장치를 개발하는 노력이 계속되고 있다. 이러한 산화물들은 열 에너지를 전기 에너지로 직접적으로 변환시키거나 전기 에너지를 열 에너지로 직접적으로 변화시킬 수 있다. 열-전기 에너지 변환은, 열전 물질에 온도 차이가 있는 경우에 구현될 수 있다. 효과적인 열전 물질은 큰 제벡(Seebeck) 계수, 낮은 저항 및 낮은 열 전도성을 가질 필요가 있다. 또한, 열전 물질은 높은 온도에서 안정성이 있어야 하며, 유해한 물질을 포함하지 않아야 한다. 종래에 열전 물질로 제시된 $CoSb_3$, $Bi2Te_3$, PbTe 등은 고온에서 쉽게 분해될 수 있고, Hg, Te, Pb 등과 같은 유해물질을 포함하는 한계가 있다. 이에 따라 종래의 열전 물질은 태양 에너지의 열이나 또는 산업 퍼니스들, 소결로들, 자동차들 등과 같은 다양한 산업 시스템에서 배출되는 폐열을 재활용하여 전기 에너지를 얻도록 사용되기 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 에너지 하베스팅을 위한 재료로서 높은 온도에서 안정성을 가지고, 무해하고, 가볍고, 경제적인 열전 물질의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 1. 미국등록특허 제8088989호

(특허문헌 0002) 2. 일본공개특허 특개2013-168452호(2013.08.29.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 높은 온도에서 안전성을 가지고 무해한 열전 물질로 구성된 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 에너지 하베스팅 장치를 제공하는 것이다.

[0006] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 에너지 하베스팅 장치는, 열 에너지를 전기 에너지로 변환시키고, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는 열전 물질층;을 포함한다.

[0008] <화학식 1>

[0009] $RET_2O_{6-\delta}$

[0010] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알카리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0011] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 E는, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 T는, 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은, 이중층 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다.

[0015] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 열전 물질층은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.

[0016] <화학식 2>

[0017] $RBaMn_2O_{6-\delta}$

[0018] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0019] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은 $YBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, $NdBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, 또는 $PrBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 열전 물질층은 p-형 도전성 물질을 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일부 실시예들에 있어서, 상기 열전 물질층은 n-형 도전성 물질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 기술적 사상에 따른 에너지 하베스팅 장치는, 열전 물질로서 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 물질을 포함하여 구성된다.

[0023] 상기 에너지 하베스팅 장치는 열량 크기에 의존하지 않으므로 낮은 온도의 폐열을 이용할 수 있고, 물질 이동이 없고 구성 요소의 동작이 요구되지 않으므로, 소음이나 진동이 없고, 제조 비용 및 유지 비용이 적고, 긴 수명을 보장할 수 있다. 또한, 상기 에너지 하베스팅 장치는 낮은 전기 비저항을 가지므로 효율성을 증가시킬 수 있고, 고온에서의 열적 안정성을 증가시킬 수 있고, 무독성을 가질 수 있다.

[0024] 상기 에너지 하베스팅 장치는, 온도 차를 이용하여 전력을 생산하므로, 태양 에너지, 지열, 인체 열 등 다양한 열원을 이용할 수 있고, 높은 전력 밀도를 가지므로 자동차, 선박, 및 휴대용 기기 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.

[0025] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 하베스팅 장치를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 하베스팅 장치를 개략적으로 도시하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 하베스팅 장치의 열전 물질층을 구성하는 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 본 발명에 대하여 더 상세하게 설명한다. 이하 본 명세서 및 청구 범위에 사용된 용어나 단어를 해석하는데 있어서는, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 반드시 통상적이거나 사전적인 의미로만 한정해서 해석할 것이 아니며, 본 명세서에서 기재하는 바에 따라 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석하여야 한다는 것을 밝혀 둔다.

[0028] 본 발명의 기술적 사상은 에너지 하베스팅 장치를 제공하는 것으로서, 구체적으로 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 열전 물질을 제공하는 것이다.

[0029] 열전 물질을 이용한 에너지 하베스팅의 원리는 열전 물질의 양측으로 온도차를 주어 제벡 효과(Seebeck Effect)에 의한 기전력을 발생시켜 전력을 생산하는 것이다. 이러한 에너지 하베스팅의 성능은 제벡 계수가 높을수록 우수하다. 제벡 계수는 오믹 저항을 낮게 할수록 커지므로, 전기 전도도에 비례하지만, 반면 상기 제벡 계수는 온도차가 클수록 커지므로, 열전도도에 반비례하게 된다. 따라서, 열전 물질이 전기 전도도가 높고 열전도도가 낮을수록 에너지 하베스팅의 성능이 우수하다.

[0030] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 하베스팅 장치(100)를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0031] 도 1을 참조하면, 에너지 하베스팅 장치(100)는, 제1 열전 물질층(110), 제2 열전 물질층(120), 내부 배선(130), 절연층(140), 양극 단자(150), 및 음극 단자(160)를 포함한다.

[0032] 제1 열전 물질층(110)과 제2 열전 물질층(120)은 서로 교대하여 배열될 수 있고, 내부 배선(130)을 통하여 전기적으로 연결될 수 있다. 내부 배선(130)은 제1 열전 물질층(110)과 제2 열전 물질층(120)을 전기적으로 직렬 연결할 수 있다. 구체적으로, 제1 열전 물질층(110)과 제2 열전 물질층(120)은 각각의 상부에서 상측 내부 배선(132)을 통하여 서로 전기적으로 연결될 수 있다. 즉, 상측 내부 배선(132)은 제1 열전 물질층(110)의 상부와 제2 열전 물질층(120)의 상부를 전기적으로 연결할 수 있다. 제1 열전 물질층(110)과 제2 열전 물질층(120)은 그 하부에서는 서로 전기적으로 이격될 수 있다. 제1 열전 물질층(110)은 각각의 하부에서 하측 내부 배선(134)을 통하여 다른 제2 열전 물질층(120)과 전기적으로 연결되거나, 음극 단자(160)와 전기적으로 연결될 수 있다. 제2 열전 물질층(120)은 그 하부에서 하측 내부 배선(134)을 통하여 다른 제1 열전 물질층(110)과 전기적으로 연결되거나, 양극 단자(150)와 전기적으로 연결될 수 있다.

[0033] 제1 열전 물질층(110)은 p-형 도전성 물질을 포함할 수 있다. 제1 열전 물질층(110)은 정공(홀)을 제공할 수 있다. 제1 열전 물질층(110)은 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 $RET_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, 예를 들어 $YBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, $NdBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, 또는 $PrBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다. 제1 열전 물질층(110)을 구성하는 물질에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0034] 제2 열전 물질층(120)은 n-형 도전성 물질을 포함할 수 있다. 제2 열전 물질층(120)은 전자를 제공할 수 있다. 제2 열전 물질층(120)은 산화물을 포함할 수 있고, 예를 들어 $SrTiO_3$, $CaMnO_3$, ZnO 등을 포함할 수 있다. 또한, 제2 열전 물질층(120)은 n-형 불순물이 도핑되거나 또는 이온 주입된 반도체 물질을 포함할 수 있다. 이러한 제2 열전 물질층(120)의 구성하는 물질은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 도 1에 도시된 바와 같이, 에너지 하베스팅 장치(100)에 하측에서 열 에너지가 인가되면, 제1 열전 물질층(110)에서는 정공(h^+)이 상기 열에너지를 전달하는 매개체로서 상기 열에너지를 가지고 제1 열전 물질층(110)의 상측으로 이동하고, 제2 열전 물질층(120)에서는 전자(e^-)가 상기 열에너지를 전달하는 매개체로서 상기 열에너지

를 가지고 제2 열전 물질층(120)의 상측으로 이동한다. 제1 열전 물질층(110)에서는 정공(h^+)은 산소가 없는 위치인 산소 공공(oxygen vacancy)이 상기 정공의 기능을 수행할 수 있다. 정공(h^+)과 전자(e^-)가 동일한 방향으로 이동하는 것은, 전자(e^-)의 관점에서는 제2 열전 물질층(120) 내에서는 상측 방향으로 이동하는 반면, 제1 열전 물질층(110) 내에서는 하측 방향으로 이동함을 의미한다. 이에 따라, 내부 배선(130)에 의하여 제1 열전 물질층(110)과 제2 열전 물질층(120)이 연결되므로, 결과적으로 양극 단자(150)와 음극 단자(160) 사이에 전체적인 전기적 이동 경로가 형성될 수 있다. 그러므로, 이러한 정공(h^+)과 전자(e^-)의 이동에 의하여 에너지 하베스팅 장치(100)는 기전력을 발생시킬 수 있고, 이는 에너지 하베스팅 장치(100)가 열에너지를 전기에너지로 변환함을 의미한다. 이러한 기전력 발생에 의하여, 양극 단자(150)에는 양극이 형성되고, 음극 단자(160)에는 음극이 형성될 수 있다.

[0036] 제1 열전 물질층(110)이 $RET_2O_{6-\delta}$ 의 화합물로 형성되는 경우에는, 상기 "δ"가 0인 경우에는 상기 화합물 내의 산소(O)는 6의 배위수를 가지게 되고, 산소 공공을 형성하는 산소 결핍이 결정 내에 존재하지 않는 것을 의미할 수 있다. 결정 내에 산소 결핍이 존재하지 않으면, 전기 전도도를 나타내지 않게 될 수 있다. 반면, 결정 내에 산소 결핍이 있는 경우에는, 정공 또는 정자와 같은 전기 전도도를 나타내는 캐리어가 생성되므로, 전기 전도도 또한 급격하게 증가될 수 있고, 이러한 캐리어는 전기 전도도와 동시에 열 전도도를 나타내게 된다.

[0037] 또한, 도시되지는 않았지만, 상술한 바와 같은 열에너지를 전기에너지로 변환하는 원리와는 반대로, 에너지 하베스팅 장치(100)는 전기에너지를 열에너지로 변환시킬 수 있다. 예를 들어, 양극 단자(150)와 음극 단자(160)에 전류를 인가하면, 상기 전류에 의하여 전자와 정공의 이동을 발생시킬 수 있고, 이에 따라 흡열 또는 발열을 발생시키는 펠티어 효과(Peltier effect)를 제공할 수 있다. 통상적으로, 이러한 펠티어 효과는 다른 물질들, 예를 들어 금속과 반도체와 같은 물질들이 서로 접합(junction)을 형성하는 경우의 전류 흐름에 따른 열의 이동을 지칭한다.

[0038] 내부 배선(130), 양극 단자(150), 및 음극 단자(160)는 도전성 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어, 구리, 알루미늄, 니켈, 은, 철 등과 같은 금속 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 또한, 내부 배선(130), 양극 단자(150), 및 음극 단자(160)는 도전성 세라믹, 도전성 수지, 도전성 플라스틱 등 도전성을 가지는 다양한 물질을 포함할 수 있다. 내부 배선(130), 양극 단자(150), 및 음극 단자(160)는 동일한 물질을 포함하거나, 서로 다른 물질을 포함할 수 있다.

[0039] 절연층(140)은 제1 열전 물질층(110)과 제2 열전 물질층(120) 사이에 개재되어 위치할 수 있고, 제1 열전 물질층(110)과 제2 열전 물질층(120)을 전기적으로 절연할 수 있다. 절연층(140)은 절연성 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 산화물, 질화물, 수지, 플라스틱, 세라믹 등을 포함할 수 있다. 절연층(140)은 선택적(optionally)이며 생략될 수 있다. 절연층(140)이 없는 경우에는, 제1 열전 물질층(110)과 제2 열전 물질층(120)은 전기적으로 절연되도록 서로 접촉하지 않고 이격되어 위치할 수 있다.

[0040] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 하베스팅 장치(200)를 개략적으로 도시하는 도면이다. 도 1을 참조하여, 상술한 실시예와 중복되는 구성 요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0041] 도 2를 참조하면, 에너지 하베스팅 장치(200)는, 제1 열전 물질층(210), 내부 배선(230), 절연층(240), 양극 단자(250), 및 음극 단자(260)를 포함한다.

[0042] 도 2의 에너지 하베스팅 장치(200)를 도 1의 에너지 하베스팅 장치(100)와 비교하면, 제2 열전 물질층(120)을 포함하지 않고 제1 열전 물질층(210)으로만 구성되고, 제1 열전 물질층(210)은 n-형 도전성 물질을 포함하고, 내부 배선(230)은 제1 열전 물질층(210)의 상측과 하측을 전기적으로 연결하는 상이점이 있다.

[0043] 제1 열전 물질층(210)은 n-형 도전성 물질을 포함할 수 있다. 제1 열전 물질층(210)은 전자를 제공할 수 있다. 이러한 전자 제공을 위하여, 제1 열전 물질층(210)은 n-형 불순물이 도핑되거나 또는 이온 주입되어 형성될 수 있고, 제1 열전 물질층(210)을 구성하는 물질의 일부가 n-형 도전성을 나타내는 물질, 예를 들어 전이금속 등으로 치환되어 형성될 수 있다. 제1 열전 물질층(210)은 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 $YBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, $NdBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, 또는 $PrBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다. 제1 열전 물질층(210)을 구성하는 물질에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0044] 도 2에 도시된 바와 같이, 에너지 하베스팅 장치(200)에 하측에서 열 에너지가 인가되면, 제1 열전 물질층(210)에서는 전자(e^-)가 상기 열에너지를 전달하는 매개체로서 상기 열에너지를 가지고 제1 열전 물질층(210)의 상

측으로 이동한다. 이와 같이 이동하는 전자(e^-)는 내부 배선(230)에 의하여 제1 열전 물질층(210)의 상측과 다른 제1 열전 물질층(210)의 하측이 전기적으로 연결되므로, 결과적으로 양극 단자(250)와 음극 단자(260) 사이에 전체적인 전기적 이동 경로가 형성될 수 있다. 그러므로, 이러한 전자(e^-)의 이동에 의하여 에너지 하베스팅 장치(200)는 기전력을 발생시킬 수 있고, 이는 에너지 하베스팅 장치(100)가 열에너지를 전기에너지로 변환함을 의미한다. 이러한 기전력 발생에 의하여, 양극 단자(250)에는 양극이 형성되고, 음극 단자(260)에는 음극이 형성될 수 있다.

[0045] 또한, 도시되지는 않았지만, 상술한 바와 같은 열에너지를 전기에너지로 변환하는 원리와는 반대로, 에너지 하베스팅 장치(200)는 전기에너지를 열에너지로 변환시킬 수 있다. 예를 들어, 양극 단자(250)와 음극 단자(260)에 전류를 인가하면, 상기 전류에 의하여 전자의 이동을 발생시킬 수 있고, 이에 따라 흡열 또는 발열을 발생시키는 펠티어 효과(Peltier effect)를 제공할 수 있다. 통상적으로, 이러한 펠티어 효과는 다른 물질들, 예를 들어 금속과 반도체와 같은 물질들이 서로 접합(junction)을 형성하는 경우의 전류 흐름에 따른 열의 이동을 지칭한다.

[0046] 내부 배선(230)은, 도 1의 내부 배선(130)과 비교하면, 제1 열전 물질층(210)의 전기적 연결 관계에 상이점이 있다.

[0047] 내부 배선(230), 양극 단자(250), 및 음극 단자(260)는 도전성 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어, 구리, 알루미늄, 니켈, 은, 철 등과 같은 금속 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 또한, 내부 배선(230), 양극 단자(250), 및 음극 단자(260)는 도전성 세라믹, 도전성 수지, 도전성 플라스틱 등 도전성을 가지는 다양한 물질을 포함할 수 있다. 내부 배선(230), 양극 단자(250), 및 음극 단자(260)는 동일한 물질을 포함하거나, 서로 다른 물질을 포함할 수 있다.

[0048] 절연층(240)은 제1 열전 물질층(210) 사이에 개재되어 위치할 수 있고, 제1 열전 물질층(210) 각각을 전기적으로 절연할 수 있다. 절연층(240)은 절연성 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 산화물, 질화물, 수지, 플라스틱, 세라믹 등을 포함할 수 있다. 절연층(240)은 선택적(optionally)이며 생략될 수 있다. 절연층(240)이 없는 경우에는, 제1 열전 물질층(210) 각각은 전기적으로 절연되도록 서로 접촉하지 않고 이격되어 위치할 수 있다.

[0049] 이하에서는, 도 1의 제1 열전 물질층(110)과 도 2의 제1 열전 물질층(210)을 구성하는 열전 재료에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0050] 제1 열전 물질층(110, 210)은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0051] <화학식 1>

[0052] $RET_2O_{6-\delta}$

[0053] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알카리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 δ는 하기의 이중층 페로브스카이트 구조에서의 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내고 구체적인 결정 구조에 따라 상기 δ의 값이 정해질 수 있다.

[0054] 상기 R은, 예를 들어 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0055] 상기 E는, 예를 들어 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0056] 상기 T는, 예를 들어 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0057] 상기 R, 상기 E, 상기 T에 대하여 제시된 물질은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 제1 열전 물질층(110, 210)은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.

[0059] <화학식 2>

[0060] $RBaMn_2O_{6-\delta}$

[0061] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0062] 상기 R은, 예를 들어 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0063] 상기 화학식 2의 화합물은, 예를 들어 $YBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, $NdBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물, 또는 $PrBaMn_2O_{6-\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.

[0064] 제1 열전 물질층(110, 210)은 이중층 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가질 수 있다. 이하에서는, 이중층 페로브스카이트 구조에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0065] 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 구조는 ABO_3의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 구조는, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에는 이온반경이 상대적으로 큰 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 A-자리에는 희토류 원소, 알카라인 희토류 원소, 알카라인 원소들이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 체심(body center) 위치인 B-자리(B-site)에는 이온반경이 상대적으로 작은 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 6 배위수를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 B-자리에는 전이금속이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 각 면심(face center)에는 산소이온이 위치할 수 있다. 이러한 단일 페로브스카이트 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생할 수 있고, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다.

[0066] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 에너지 하베스팅 장치(100, 200)의 제1 열전 물질층(110, 210)을 구성하는 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다.

[0067] 도 3을 참조하면, 이중층 페로브스카이트 구조는 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, $AA'B_2O_{6-\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 란탄족 화합물은 기본적으로 $[BO_2]$-[AO]-$[BO_2]$-[A'O] 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 예를 들어, 상기 B는 망간(Mn)이고, 상기 A는 이트륨(Y) 또는 란탄족일 수 있고, 상기 A'는 바륨(Ba)일 수 있다.

[0068] 또한, 상기 바륨은, 예를 들어 칼슘에 의하여 일부 치환될 수 있다. 또한, 상기 망간은 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 또는 니오븀(Nb) 등과 같은 전이 금속에 의하여 일부 치환될 수 있다.

[0069] 수소 분위기에서 환원을 시키면, 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 구조 물질은 이중층 페로브스카이트 구조(double perovskite) 물질로 변하게 된다. 이런 이중층 페로브스카이트 구조가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 또한 수소 분위기에서의 전기 전도성이 높고 열적 화학적 안정성을 가지고 우수한 성능을 나타내는 열전 물질층을 구현할 수 있다.

[0070] 이러한, 이중층 페로브스카이트 구조의 화합물은, 강자성 특성, 피에조 특성, 및 초전도 특성 등을 나타내므로 가장 중요한 전자 산화물들 중에 하나로 주목받고 있다.

[0071] 상기 화학식 1의 $RET_2O_{6-\delta}$ 화합물은 상대적으로 고온에서 전하/궤도 규칙 전이(charge/orbital order transition)를 나타내고, c-축을 따라서 사중(fourfold) 주기성을 가지는 적층 변이를 나타낸다. 이러한 구조적 변이와 전자 상 편중(electronic phase segregation)은 상기 R과 상기 E의 규칙도에 의존한다.

[0072] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 에너지 하베스팅 장치(100, 200)의 제1 열전 물질층(110, 210)의 제

조 방법을 설명하기로 한다.

[0073] 제1 열전 물질층(110, 210)의 제조 방법은 상기 화학식 1인 $RET_2O_{6-\delta}$ 화합물의 조성에 맞도록 계량된 각 금속 전구체를 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 (습식) 혼합물로부터 고형물을 얻는 단계, 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다.

[0074] 금속 전구체의 예는 화학식 1의 화합물을 구성하는 각 금속 성분인 R, E, T는 각각의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 화학식 1의 화합물이 $PrBaMn_2O_{6-\delta}$ 이고, 상기 금속 전구체는 Pr, Ba, Mn, 등의 적어도 하나를 포함하는 질화물, 산화물, 할로겐화물 등일 수 있다.

[0075] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계에서는, 물을 용매로서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 용매로는 상기 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 총 탄소수가 5 이하의 저급 알코올; 질산, 염산, 황산, 구연산 등의 산성 용액; 물; 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매; 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.

[0076] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계는, 약 100℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하에 소정 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 상술하지 않는다.

[0077] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400℃ 내지 약 950℃의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600℃에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다.

[0078] 필요한 경우 상기 소성 후 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이러한 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500℃ 범위 의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.

[0079] 이어서, 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약 24 시간 동안 아세톤 내에서 볼 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말을 금속 몰드에 넣고 프레스한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 대기 중에서 소결하여 소결체를 제조할 수 있다. 소결은 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 24 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다.

[0080] 이어서, 이중층 페로브스카이트 구조를 형성하기 위해 약 800℃ 온도에서 97% H_2 (3% H_2O에 상응함)의 분위기에서 환원하여 제1 열전 물질층(110, 210)을 위한 물질을 형성할 수 있다.

[0081] 전술한 바와 같이 특정 내용과 일부 실시예를 들어 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 구체적인 예로써 제시한 설명일 뿐임을 밝혀 둔다. 본 발명은 전술한 실시 형태들로만 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 실시 형태에 대하여 다양한 수정 및 변형을 할 수 있고, 이러한 수정 및 변형도 본 발명의 기술 사상 속에서 망라하고 있다.

[0082] 따라서 앞에서 설명한 실시 형태들과 후술하는 특허 청구의 범위는 물론, 이 특허 청구 범위의 모든 균등물이나 등가인 변경 실시 형태들도 본 발명 기술 사상의 범주에 속한다.

부호의 설명

[0083] 100: 에너지 하베스팅 장치, 110: 제1 열전 물질층, 120: 제2 열전 물질층,

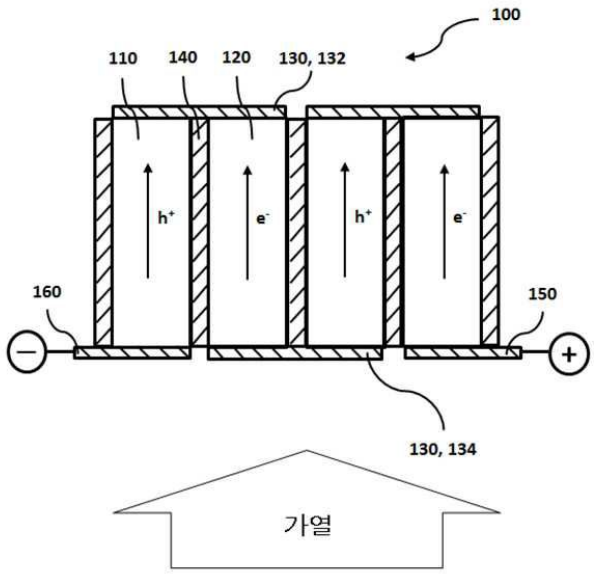
130: 내부 배선, 140: 절연층, 150: 양극 단자, 160: 음극 단자,

200: 에너지 하베스팅 장치, 210: 제1 열전 물질층, 230: 내부 배선,

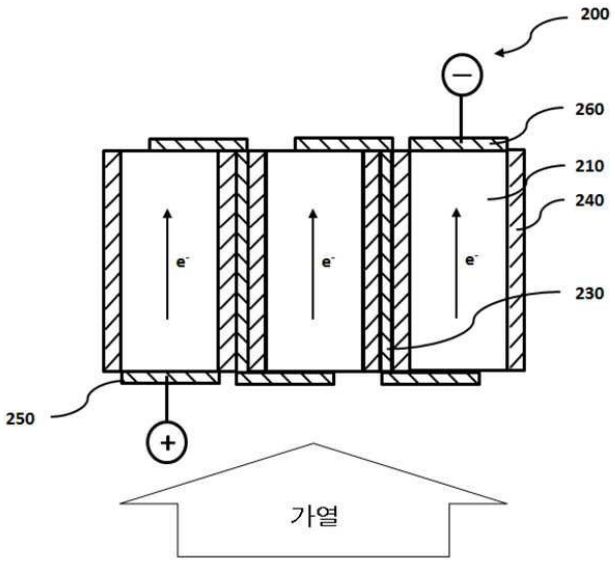
240: 절연층, 250: 양극 단자, 260: 음극 단자,

도면

도면1


100
110
140
120
130, 132
h+
e-
h+
e-
160
150
130, 134
가열

도면2


200
260
210
240
230
e-
e-
e-
250
가열

도면3

