(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0128278
(43) 공개일자 2018년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/14 (2006.01) *C01G 51/00* (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/14 (2013.01)
C01G 51/68 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0063641
(22) 출원일자 2017년05월23일
심사청구일자 2017년05월23일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
박경순
서울특별시 강남구 언주로 107, 212동 303호 (개포동, 현대2차아파트)
차재성
경기도 수원시 권선구 세지로 99, 106동 901호 (세류동, 삼익아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

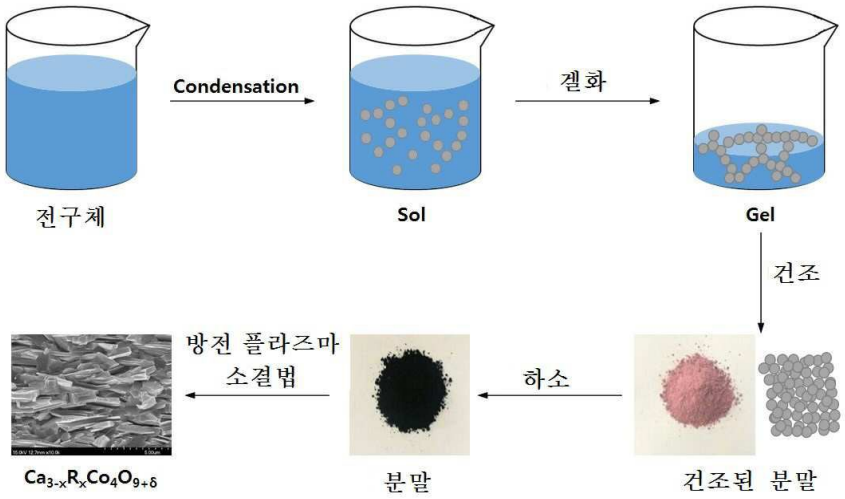
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **Ca3Co4O9계 산화물 열전재료 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering)으로 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 제조하는 방법, 및 상기 제조 방법에 의해 제조되는 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 35/50 (2013.01)
H01L 35/34 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C04B 2235/666 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20161031078
부처명 미래부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 도약(전략)(상향식)
연구과제명 결정립 미세화와 결정 이방성 제어에 의한 고효율 p형 Ca3Co4O9계 열전재료의 개발
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교 산학협력단
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기산 및 분산제를 포함하는 제 1 전구체 용액을 수득하는 단계;

Ca, 희토류 금속 R, 및 Co 각각의 질산염을 함유하는 용액들을 혼합하여 제 2 전구체 용액을 수득하는 단계;

상기 제 1 전구체 용액 및 상기 제 2 전구체 용액을 혼합하여 수득된 전구체 용액을 가열하여 겔화시켜 전구체 겔을 수득하는 단계;

상기 전구체 겔을 하소시켜 산화물 분말을 합성하는 단계; 및,

상기 합성된 산화물 분말을 소결시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 수득하는 것

을 포함하는, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법:

[화학식 1]

$Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$

상기 화학식 1에 있어서,

상기 R은 희토류 금속이고,

$0 \leq x \leq 0.5$임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 R은 Y 또는 La를 포함하는 희토류 금속인 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유기산은 구연산(citric acid), 글루코산(glucosan), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 분산제는 폴리에틸렌글리콜, 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드, 소듐도데실설페이트, 도데실아민, 소듐폴리메타크릴레이트, 글리세롤, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 Ca, R, 및 Co의 질산염을 함유하는 각각의 용액은 용매로서 물을 포함하는 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전구체 용액 및 상기 제 2 전구체 용액은 1:1의 부피부로 혼합하는 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 소결은 방전 플라즈마 소결법에 의해 수행되는 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료는 단일상(single phase)을 갖는 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 산화물 분말의 크기는 50 nm 내지 400 nm인 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되고,

하기 화학식 1로서 표시되는, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료:

[화학식 1]

$Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$

상기 화학식 1에 있어서,

상기 R은 희토류 금속이고,

$0 \leq x \leq 0.5$임.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 화학식 1의 R은 Y 또는 La를 포함하는 희토류 금속인 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료는 단일상(single phase)을 갖는 것인, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering)으로 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 제조하는 방법, 및 상기 제조 방법에 의해 제조되는 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 수요의 급속한 증가 및 화석 연료의 과다 사용으로 인해 환경이 오염되고, 에너지 자원의 고갈 위험이 있으며, 화석 연료 가격이 상승하고 있다. 따라서 태양광 발전, 풍력 에너지, 수력 에너지, 생체 에너지, 열전 발전 등과 같은 대체 에너지의 개발이 필요한 상황이다. 대체 에너지 중 하나인 열전 발전은 열에너지를 온도 차가 있을 때 전기 에너지로 변환하는 기능이 있으며, 유지관리가 용이하고, 수명이 길고, 화학적 안정성이 있으며, 해양열, 지열, 고온 폐열 등 다양한 열원을 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나, 열전 발전은 낮은 에너지 변환 효율 때문에 제한적으로 사용되고 있다.

[0003] 최근 고온 안정성을 가진 $NaCo_2O_4$, ZnO, $SrTiO_3$, 및 $Ca_3Co_4O_9$ 등 산화물 열전재료를 많이 연구하고 있다. 산화물 열전재료는 간단한 공정을 통해서 제조되고, 낮은 독성이 있으며, 대기 분위기에서 높은 열적 및 화학적 안정성을 가지고 있어 고온 열전재료로 적합하다. $NaCo_2O_4$는 공기 중의 물과 반응하여 쉽게 분해되며, ZnO는 낮은 고용도를 가지며, $SrTiO_3$는 불활성 분위기에서 제조해야 하는 문제점이 있다[D.P. Chen, H.C. Chen, A. Maljuk, A. Kulakov, H. Zhang, P. Lemmens, and C.T. Lin, Single-crystal growth and investigation of $Na_xCoO_2yH_2O$, Phys. Rev. B 70 (2004) 024506-1-024506-8., K.H. Lee, Y. Mune, H. Ohta, and K. Koumoto, Thermal stability of giant thermoelectric seebeck coefficient for $SrTiO_3/SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ superlattices at 900 K, Appl. Phys. Express 1 (2008) 015007-1-015007-3.].

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering)으로 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 제조하는 방법, 및 상기 제조 방법에 의해 제조되는 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 유기산 및 분산제를 포함하는 제 1 전구체 용액을 수득하는 단계; Ca, 희토류 금속 R, 및 Co 각각의 질산염을 함유하는 용액들을 혼합하여 제 2 전구체 용액을 수득하는 단계; 상기 제 1 전구체 용액 및 상기 제 2 전구체 용액을 혼합하여 수득된 전구체 용액을 가열하여 겔화시켜 전구체 겔을 수득하는 단계; 상기 전구체 겔을 하소시켜 산화물 분말을 합성하는 단계; 및, 상기 합성된 산화물 분말을 소결시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 수득하는 것을 포함하는, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법을 제공한다:

[0007] [화학식 1]

[0008] $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$;

[0009] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 R은 희토류 금속이고, $0 \leq x \leq 0.5$임.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되고, 하기 화학식 1로서 표시되는, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 제공한다:

[0011] [화학식 1]

[0012] $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$;

[0013] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 R은 희토류 금속이고, $0 \leq x \leq 0.5$임.

발명의 효과

[0014] 본원의 구현예들에 의하여, 졸겔법 및 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering)을 이용한 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법을 제공한다. 구체적으로, 유기산 및 분산제를 포함하는 제 1 전구체 용액을 수득하는 단계; Ca, 희토류 금속 R, 및 Co 각각의 질산염을 함유하는 용액들을 혼합하여 제 2 전구체 용액을 수득하는 단계; 상기 제 1 전구체 용액 및 상기 제 2 전구체 용액을 혼합하여 수득된 전구체 용액을 가열하여 겔화시켜 전구체 겔을 수득하는 단계; 상기 전구체 겔을 하소시켜 산화물 분말을 합성하는 단계; 및, 상기 합성된 산화물 분말을 소결시키는 단계에 따라 제조되는 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$ (R은 희토류 금속이고, $0 \leq x \leq 0.5$임)로서 표시되는 산화물 열전재료의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본원의 구현예들에 의하여, 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 졸겔법으로 합성한 후 하소된 산화물 분말은 상용 분말 보다 결정립의 크기가 작아, 전기전도도가 크고 열전도도를 낮출 수 있다. 이에 따라 상용 분말을 이용하여 제조한 분말 보다 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 제조한 시편이 더 우수한 성능지수를 나타내고, 열전재료로서 더 우수한 열전 특성을 나타낼 수 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 의하여, 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 시 방전 플라즈마 소결법을 이용함으로써, 방전 플라즈마 소결 장비에 부착된 펄스 직류 전압 발생 장치에 의해 소결 공정 동안 펄스 직류 전압이 전극 사이에 전류가 통과할 때 Joule 열을 생성하고, 이러한 특별한 열적 특성 때문에 기존의 다른 소결 공정과 비교하였을 때 짧은 시간 동안, 낮은 온도에서 치밀화가 가능하고, 또한 급속한 가열과 냉각의 결합으로 방전 플라즈마 소결은 결정립 성장을 억제하고, 미세구조를 제어해 조밀한 크기의 결정립을 만들 수 있으며, 배향성을 증가시킬 수 있다. 본원의 구현예들에 의하여, 상기 방전 플라즈마 소결법에 의해 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료는 단사정계(monoclinic subsystem)구조의 단일상으로 형성됨으로써 전자 이동 시 산란을 예방하여 전기전도도의 하락을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본원의 일 구현예에 있어서, $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$(R: 희토류 금속; $0 \leq x \leq 0.5$) 열전재료의 제조 공정을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 있어서, $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ 혼합 분말의 TGA/DSC 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, $Ca_{2.9}Y_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$ 혼합 분말의 TGA/DSC 그래프를 나타낸 것이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, $Ca_{2.8}Y_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$ 혼합 분말의 TGA/DSC 그래프를 나타낸 것이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 있어서, $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 혼합 분말의 TGA/DSC 그래프를 나타낸 것이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 하소된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 7은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 하소된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 8은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 XRD 패턴을 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 9는 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 10은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전기전도도를 나타낸 것이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 Arrhenius 플롯을 나타낸 것이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 열전능(Seebeck coefficient)를 나타낸 것이다.

도 13은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 출력인자를 나타낸 것이다.

도 14는 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전체 열전도도를 나타낸 것이다.

도 15는 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 샘플의 무차원 성능지수(dimensionless figure-of-merit)를 나타낸 것이다.

도 16은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 하소된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 17은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 하소된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 18은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 XRD 패턴을 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 19는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 20은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전기전도도를 나타낸 것이다.

도 21은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 Arrhenius 플롯을 나타낸 것이다.

도 22는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 열전능을 나타낸 것이다.

도 23은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 출력인자를 나타낸 것이다.

도 24는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전체 열전도도를 나타낸 것이다.

도 25는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전기적 열전도도를 나타낸 것이다.

도 26은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 포논(phonon) 열전도도를 나타낸 것이다.

도 27은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 무차원 성능지수를 나타낸 것이다.

도 28은 본원의 일 실시예에 있어서, $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ 혼합 분말의 TGA/DSC 그래프를 나타낸 것이다.

도 29는 본원의 일 실시예에 있어서, $Ca_{2.9}La_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$ 혼합 분말의 TGA/DSC 그래프를 나타낸 것이다.

도 30은 본원의 일 실시예에 있어서, $Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$ 혼합 분말의 TGA/DSC 그래프를 나타낸 것이다.

도 31은 본원의 일 실시예에 있어서, $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 혼합 분말의 TGA/DSC 그래프를 나타낸 것이다.

도 32는 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 하소된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 33은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 하소된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 34는 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 XRD 패턴을 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 35는 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 36은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전기전도도를 나타낸 것이다.

도 37은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 Arrhenius 플롯을 나타낸 것이다.

도 38은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 열전능을 나타낸 것이다.

도 39는 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 출력인자를 나타낸 것이다.

도 40은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전체 열전도도를 나타낸 것이다.

도 41은 본원의 일 실시예에 있어서, 상용 분말에 의해 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 무차원 성능지수(dimensionless figure-of-merit)를 나타낸 것이다.

도 42는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 하소된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 43은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 하소된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 44는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 XRD 패턴을 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 45는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다: x=(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, 및 (d) 0.3.

도 46은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전기전도도를 나타낸 것이다.

도 47은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의

Arrhenius 플롯을 나타낸 것이다.

도 48은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 열전능을 나타낸 것이다.

도 49는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 출력인자를 나타낸 것이다.

도 50은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전체 열전도도를 나타낸 것이다.

도 51은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 전기적 열전도도를 나타낸 것이다.

도 52는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 포논(phonon) 열전도도를 나타낸 것이다.

도 53은 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법에 의해 제조된 분말을 사용하여 제조된 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 샘플의 무차원 성능지수를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~ 를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, "$Ca_3Co_4O_{9+\delta}$계 산화물"은 대표적 p형 산화물 열전재료로서 층상구조를 가지고 있으며, 대기 분위기에서 열을 가하면 결정 구조 내에 산소결핍(δ)이 일어나고, 전기적 특성은 CoO_2 층에서 발생한다. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$는 a=4.8376 Å, c=10.833 Å(β=98), b_1=4.5565 Å, b_2=2.8189 Å의 격자상수를 가지고 있다. 육방정 구조의 CdI_2형 CoO_2 전도층과 암염구조의 Ca_2CoO_3 절연층이 c축을 따라 교대로 놓여서 misfit 층상구조를 이루고 있고, 전체 구조는 monoclinic subsystem을 가지고 있다. Ca_2CoO_3 층의 격자상수 b_1과 CoO_2 층의 격자상수 b_2의 비율은 약 1.62이다. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$의 열전 특성은 결정 이방성 및 밀도에 영향을 받는다. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$의 Ca 자리에 희토류 금속 이온(Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Lu^{3+})을 치환하였을 때, 고온영역에서 열전능의 증가와 격자 열전도도의 감소로 인하여 ZT 값이 증가한다고 보고되어 있으며, 또한 Lu와 Ag를 Ca 원자 대신에 치환하고, 나노 크기의 Ag를

첨가할 때, 전기전도도와 열전능이 크게 상승하고, 동시에 열전도도는 감소하여, 높은 ZT를 가진다고 보고되어 있다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, "방전 플라즈마 소결법"은 1930년대 말 미국에서 전기에너지를 이용한 소결법을 연구하면서 시작되었고, 1960년에 플라즈마 소결에 대한 이해가 시작하면서 일본의 Inoue에 의해서 적용되었다. 현재 열전재료에서 많이 쓰이고 있는 소결법 중 하나이다. 방전 플라즈마 소결 장비에는 펄스 직류 전압을 발생하는 장치가 부착되어 있다. 원료 분말을 흑연 몰드에 넣고 두 전극 사이에 배치해 일축 가압한다. 소결 공정 동안 펄스 직류 전압은 전극 사이에 전류가 통과할 때 Joule 열을 생성한다. 이러한 특별한 열적 특성 때문에 방전 플라즈마 소결법은 기존의 다른 소결 공정과 비교하였을 때 짧은 시간 동안, 낮은 온도에서 치밀화가 가능하게 한다. 급속한 가열과 냉각의 결합으로 방전 플라즈마 소결은 결정립 성장을 억제하고, 미세구조를 제어해 조밀한 크기의 결정립을 만들 수 있고, 배향성을 증가시킬 수 있다.

[0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 제 1 측면은, 유기산 및 분산제를 포함하는 제 1 전구체 용액을 수득하는 단계; Ca, 희토류 금속 R, 및 Co 각각의 질산염을 함유하는 용액들을 혼합하여 제 2 전구체 용액을 수득하는 단계; 상기 제 1 전구체 용액 및 상기 제 2 전구체 용액을 혼합하여 수득된 전구체 용액을 가열하여 겔화시켜 전구체 겔을 수득하는 단계; 상기 전구체 겔을 하소시켜 산화물 분말을 합성하는 단계; 및, 상기 합성된 산화물 분말을 소결시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 수득하는 것을 포함하는, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법을 제공한다:

[0030] [화학식 1]

[0031] $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$;

[0032] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 R은 희토류 금속이고, $0 \leq x \leq 0.5$임.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 상기 x는 $0 \leq x \leq 0.5$인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 졸겔법 및 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering)을 이용한 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 방법을 제공한다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 R은 Y 또는 La를 포함하는 희토류 금속인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기산은 구연산(citric acid), 글루코산(glucosan), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 분산제는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드(cetyltrimethyl ammonium bromide), 소듐도데실설페이트(sodium dodecyl sulfate), 도데실아민(dodecyl amine), 소듐폴리메타크릴레이트(sodium polymethacrylate), 글리세롤(glycerol), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 도 1은 졸겔법을 이용하여 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$(R: 희토류 금속; $0 \leq x \leq 0.5$) 분말을 합성하는 과정과 합성한 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$(R: 희토류 금속; $0 \leq x \leq 0.5$) 산화물 열전재료를 제조하는 과정을 나타낸 것이다.

[0039] 도 1을 참조하면, 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 제조하기 위하여, 우선, 유기산 및 분산제를 포함하는 제 1 전구체 용액을 제조하고, Ca, 희토류 금속 R, 및 Co 각각의 질산염을 물에 용해하여 제조된 각각의 질산염-함유 용액을 혼합하여 제 2 전구체 용액을 제조한 후, 상기 제 1 전구체 용액 및 상기 제 2 전구체 용액을 혼합하여 최종 전구체 용액을 수득한다. 상기 수득된 전구체 용액을 가열하여 수분을 증발시킴으로써 겔화시켜 전구체 겔을 수득하고, 상기 전구체 겔을 하소시킨 후 분쇄하여 산화물 분말을 합성한다. 상기 합성된 산화물 분말

을 방전 플라즈마 소결 장비를 이용하여 소결시킴으로써 상기 화학식 1로서 표시되는 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 제조한다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 졸겔법으로 합성한 후 하소된 산화물 분말은 상용 분말 보다 결정립의 크기가 작아, 전기전도도가 크고 열전도도를 낮출 수 있다. 이에 따라 상용 분말을 이용하여 제조한 분말 보다 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 제조한 시편이 더 우수한 성능지수를 나타내고, 열전재료로서 더 우수한 열전 특성을 나타낼 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결은 방전 플라즈마 소결법에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료는 단일상(single phase)을 갖는 것일 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료의 제조 시 방전 플라즈마 소결법을 이용함으로써, 방전 플라즈마 소결 장비에 부착된 펄스 직류 전압 발생 장치에 의해 소결 공정 동안 펄스 직류 전압이 전극 사이에 전류가 통과할 때 Joule 열을 생성하고, 이러한 특별한 열적 특성 때문에 기존의 다른 소결 공정과 비교하였을 때 짧은 시간 동안, 낮은 온도에서 치밀화가 가능하고, 또한 급속한 가열과 냉각의 결합으로 방전 플라즈마 소결은 결정립 성장을 억제하고, 미세구조를 제어해 조밀한 크기의 결정립을 만들 수 있으며, 배향성을 증가시킬 수 있다. 본원의 구현예들에 의하여, 상기 방전 플라즈마 소결법에 의해 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료는 단사정계(monoclinic subsystem)구조의 단일상으로 형성됨으로써 전자 이동 시 산란을 예방하여 전기전도도의 하락을 방지할 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전구체 용액은 상기 분산제(예를들어, 폴리에틸렌글리콜)를 혼합함으로써 상기 전구체 용액 내 전구체의 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ca, R, 및 Co의 질산염을 함유하는 각각의 용액은 용매로서 물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 Ca, R, 및 Co의 질산염을 함유하는 각각의 용액은 용매로서 물, 또는 에탄올 등의 알코올, 다른 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전구체 용액 및 상기 제 2 전구체 용액은 약 1:1의 부피부로 혼합하는 것일 수 있다. 상기 전구체 용액을 제 1 전구체 용액 및 상기 제 2 전구체 용액으로 2 단계로 나누어 제조함으로써, 단일 단계로 제조할 때 보다 용해가 용이하여 전구체 용액 내 전구체의 분산성이 향상될 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화물 분말의 크기는 약 50 nm 내지 약 400 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 산화물 분말의 크기는 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 350 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 250 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 80 nm, 약 50 nm 내지 약 60 nm, 약 60 nm 내지 약 400 nm, 약 80 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 150 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 250 nm 내지 약 400 nm, 약 300 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 350 nm 내지 약 400인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되고, 하기 화학식 1로서 표시되는, $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료를 제공한다:

[0050] [화학식 1]

[0051] $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$;

[0052] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 R은 희토류 금속이고, $0 \leq x \leq 0.5$임.

[0053] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 상기 x는 $0 \leq x \leq 0.5$인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료는 졸겔법 및 방전 플라즈마 소결법(spark plasma

sintering)에 의해 제조되는 것이며, 상기 졸겔법으로 합성한 후 하소된 산화물 분말은 상용 분말 보다 결정립의 크기가 작아, 전기전도도가 크고 열전도도를 낮출 수 있다. 이에 따라 상용 분말을 이용하여 제조한 분말보다 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 제조한 시편이 더 우수한 성능지수를 나타내고, 열전재료로서 더 우수한 열전 특성을 나타낼 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 R은 Y 또는 La를 포함하는 희토류 금속인 것일 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료는 단일상(single phase)을 갖는 것일 수 있고, 상기 상기 $Ca_3Co_4O_9$계 산화물 열전재료가 단일상을 가짐으로써 전자 이동 시 산란을 예방하여 전기전도도의 하락을 방지할 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화물 분말의 크기는 약 50 nm 내지 약 400 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 산화물 분말의 크기는 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 350 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 250 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 80 nm, 약 50 nm 내지 약 60 nm, 약 60 nm 내지 약 400 nm, 약 80 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 150 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 250 nm 내지 약 400 nm, 약 300 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 350 nm 내지 약 400인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] **[실시예]**

[0063] **<실험 방법>**

[0064] **비교예: 상용분말로 합성한 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$(R: Y 및 La; $0 \le x \le 0.5$) 분말과 방전 플라즈마 소결법을 이용한 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$(R: Y 및 La; $0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 제조**

[0065] 상용 분말을 이용하여 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$(R: Y 및 La; $0 \le x \le 0.5$) 열전재료를 제조하였다. $CaCO_3$(순도 99.5%, Kanto Chemical Co., Japan), Co_3O_4(순도 99.7%, High Purity Chemicals Co., Japan), La_2O_3(순도 99.9%, High Purity Chemicals Co., Japan), Y_2O_3(순도 99.9%, High Purity Chemicals Co., Japan) 분말을 출발물질로서 사용하였다. 조성에 맞게 칭량한 분말, 지르코니아 볼, 및 에틸알코올(ethyl alcohol)을 용기에 넣고 볼밀을 사용하여 12시간 동안 밀링하였고, 밀링된 분말을 건조기(Daeil Engineering DMC 122)에 넣어 60℃에서 12시간 동안 건조하였다. 건조 후 100 μm 크기를 가지는 체로 체질을 하여 건조 분말을 얻었다. 상기 건조 분말을 알루미나 도가니에 넣고 800℃에서 12시간 동안 하소하여 얻은 하소 분말을 볼밀을 사용해 12시간 동안 밀링하여 분쇄하였다. 그 후 60℃의 건조기에서 12시간 동안 건조한 후 100 μm 크기를 가지는 체로 체질을 하여 최종 분말을 얻었다. 얻은 분말을 disk형 흑연 몰드(직경 22 mm)에 넣고 50 MPa의 압력으로 분당 100℃의 온도로 800℃까지 가열한 후 이 온도에서 5분 동안 진공에서 방전 플라즈마 소결 장비(Fuji Electronic Industrial Co., SPS-630Lx)를 사용해 소결하였다.

[0067] **실시예: 졸겔법으로 합성한 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$(R: Y 또는 La; $0 \le x \le 0.5$) 분말과 방전 플라즈마 소결법을 이용한 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$(R: Y 또는 La; $0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 제조**

[0068] 도 1는 졸겔법을 사용한 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$(R: Y 또는 La; $0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 제조 과정을 나타내었다. $Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$(순도 99.9%, High Purity Chemicals Co., Japan), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(순도 99.9%, High Purity Chemicals Co., Japan), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(순도 99.9%, Alfa Aesar Co, Russia), $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(순도 99.9%, High Purity Chemicals Co., Japan) 등 금속 질산염을 사용하였다. 500 mL 비이커에 증류수 300 mL, 조성에 맞게 칭량한 구연산(citric acid)(순도 99.5%, Duksan Pure Chemicals Co., Korea)와 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol) 400(순도 99%, Duksan Pure Chemicals Co., Korea)을 넣고 30분 동안 교반시켜 수용액을 만든 후에 금속 질산염을 제조한 수용액에 넣었다. 합성 시 구연산(mol)와 금속 질산염(mol)의 비율은 1:1로 하였다. 혼합

수용액을 hot plate 위에 놓고 3시간 동안 교반시켜서 용액이 균일하게 혼합되어 침전물이 생성되지 않도록 하였다. 80℃의 온도에서 48시간 동안 교반하여 졸에 남아 있는 수분을 증발시켜 용액을 겔화하였고, 겔화된 시편을 로에 넣고 120℃에서 12시간 동안 건조하였다. 건조한 분말을 800℃에서 12시간 동안 하소하였고, 하소 분말을 볼밀로 24시간 동안 밀링하여 분쇄하였다. 60℃의 건조기(Daeil Engineering DMC 122)에서 12시간 동안 건조한 후 53 μm 이하의 크기를 가지는 체로 체질을 하여 최종 분말을 얻었다. 방전 플라즈마 소결 장비(Fuji Electronic Industrial Co., SPS-630Lx)를 사용하여, 합성한 분말을 disk형 흑연 몰드(직경 22 mm)에 넣고 진공에서 50 MPa의 압력하에서 분당 100℃의 온도로 800℃까지 가열하였고, 이 온도에서 5분 동안 유지하여 열전재료 시편을 제조하였다. 여기서 사용한 졸겔 공정과 방전 플라즈마 소결 공정을 도 1에서 개략적으로 나타내었다.

[0070] **<제조된 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$ (R: Y 또는 La; $0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 특성 분석 방법>**

[0071] **1. $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 혼합 분말의 열분석**

[0072] $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 혼합 분말의 가열에 따른 열 분해 및 물리·화학적 변화를 이해하기 위해 열중량분석(Thermogravimetric Analysis: TGA)과 시차열분석(Differential Scanning Calorimetry: DSC)을 하였다. TA Instrument 회사의 Q600모델을 사용해 상온에서 800℃까지 혼합 분말을 10℃/min의 승온 속도로 가열하며, 대기 분위기에서 열분석을 실시하였다.

[0074] **2. 제조한 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 결정구조 및 미세구조 측정**

[0075] 제조한 열전재료의 결정구조는 X-ray 회절기(XRD, Rigaku DMAX 2500)를 이용하여 분석하였다. 이 분석에서 Cu-target(λ: 1.54056 Å)을 사용하였고, 5~65° 의 2θ 각도에서 10° /min의 스캔 속도, 0.02° 의 간격으로 실시하였다. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi S4700)를 사용하여 제조한 열전재료의 결정립 모양 및 크기 등을 분석하였다.

[0077] **3. 제조한 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 기공도 측정**

[0078] 제조한 열전재료의 기공도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다. 건조 무게(W_d)를 측정한 후 증류수가 담긴 1 L 비커에 열전재료를 넣고 3시간 동안 100℃에서 가열하여 기공에 증류수가 침투되도록 하였다. 비커에 있는 증류수를 상온까지 냉각시킨 후 열전재료에 존재하는 기공에 증류수를 잘 침투시키기 위해 증류수에 계면활성제(Kodak Photo-Flo 200)를 첨가하여 수중 무게(W_{susp})를 측정하였다. 그 후 열전재료의 표면을 물수건으로 닦은 후 수포 무게(W_{sat})를 측정하고, 하기 식 (1)을 이용하여 기공도를 산출하였다.

[0079] $$기공도(\%) = \frac{W_{sat} - W_d}{W_{sat} - W_{susp}} \times 100 \quad \cdots\cdots (1)$$

[0081] **4. 제조한 $C_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 열전 특성**

[0082] 전기전도도와 열전능을 측정하기 위해 방전 플라즈마 소결한 소결체를 3 mm×4 mm×19 mm 크기로 가공하였다. 시편 양 끝 부분에 K-type 열전대의 홈을 만들어 두 홈 사이의 온도차를 측정하였다. 전기전도도 측정 시 가공된 열전재료 시편에 4개의 백금선(직경 0.3 mm)을 감아 4-단자법을 사용하였고, 500 내지 800℃ 온도 구간에서 100℃ 간격으로 100 mA의 전류를 흘러 주어 전압을 측정하였다. 하기 식 (2)를 이용하여 전기전도도를 산출하였다.

[0083] $$\sigma = \frac{d}{L \times t} \cdot \frac{I}{V} \quad \cdots\cdots (2)$$

[0084] L×t는 시편의 단면적(cm^2), d는 4개의 백금선 중 가운데 두선의 거리(cm), V는 전류가 흐를 때 측정되는 전압

(mV), I는 흘려주는 전류(mA) 이다.

[0085] 열전능은 시편의 한쪽 끝에 아르곤 가스를 흘려보냈을 때 발생하는 온도 차이 ΔT와 이때 측정된 전압의 차이 ΔV를 측정한 후 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

[0086] $$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \cdots\cdots (3)$$

[0087] 전기전도도(σ)와 열전능(α)을 이용하여 하기 식 (4)에 대입하여 출력인자(Power factor, P)를 구하였다.

[0088] $$P = \sigma \cdot \alpha^2 \quad \cdots\cdots (4)$$

[0089] 열전도도 측정을 위해 방전 플라즈마 소결한 소결체를 직경 12.7 mm×높이 2 mm 크기로 가공하였다. 가공한 시편 위에 카본을 코팅한 후 DXF-900(TA instrument) 장비를 이용하여, 500, 600, 700 및 800℃의 온도에서 열전도도를 측정하였다. 열전도도는 다음과 같은 식 (5)를 이용하여 산출하였다.

[0090] $$\kappa = \lambda \times C_p \times \rho \quad \cdots\cdots (5)$$

[0091] 여기서 λ는 열확산도, C_p는 비열, ρ는 밀도이다.

[0092] 전기전도도 값을 이용하여 전체 열전도도 가운데 캐리어 성분이 차지하는 열전도도(κ_{el})를 구할 수 있으며, 전체 열전도도에서 캐리어 성분이 차지하는 열전도도(κ_{el})를 뺀 값이 포논(phonon) 산란에 의한 열전도도(κ_{ph})가 된다. κ_{el}은 하기 식 (6)을 이용하여 구하였다.

[0093] $$\frac{K_{el}}{\sigma} = L_0 \cdot T \quad \cdots\cdots (6)$$

[0094] 비례상수 L_0는 Lorenz number이며, 하기 식 (7)과 같다.

[0095] $$L_0 = \frac{\pi^2 \cdot k_B^2}{3e^2} = 2.44 \times 10^{-8} \left(\frac{W \cdot \Omega}{K^2}\right) \quad \cdots\cdots (7)$$

[0096] 여기서 k_B는 Boltzmann 상수, e는 전자의 전하량이다. Wiedemann-Franz 법칙은 자유 전자를 포함하는 열 및 전기 전도의 메커니즘을 기반으로, 전기전도도와 열전도도는 밀접한 관계가 있음을 나타낸다.

[0097] 성능지수(figure-of-merit, Z)는 전기전도도, 열전능 그리고 열전도도를 이용하여 아래 식 (8)을 이용하여 산출하였다.

[0098] $$Z = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} \quad \cdots\cdots (8)$$

[0100] **<특성 분석 결과 및 고찰>**

[0101] **1. 비교예 1: 상용분말을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$(0≤$x$≤0.5) 분말과 상기 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$(0≤$x$≤0.5) 열전재료**

[0102] **1.1. $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 혼합분말의 열분석**

[0103] 도 2 내지 5는 대기 분위기에서 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$(0≤$x$≤0.5) 제조용 혼합 분말을 상온에서 800℃까지 가열하면서 얻은 TGA/DSC의 결과를 나타내고 있다. DSC 곡선에서 상온 내지 250℃ 영역에 보이는 흡열 피크는 혼합 분말 내에 잔류하고 있던 수분이 휘발되면서 나타나는 현상이다. 온도가 증가함에 따라 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}Y_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}Y_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 제조용 혼합 분말은 각각 605 내지 748℃, 608 내지 751℃, 609 내지 752℃, 및 613 내지 768℃의 온도 영역에서 큰 중량 감소 및 흡열 반응을 보이고 있으며, 이것은 $CaCO_3$가 CaO와 CO_2로 분해되고, 분해된 CaO가 Co_3O_4 및 Y_2O_3와 고상반응하기 때문이라고 생각한다. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}Y_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}Y_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 혼합 분말은 각각 748℃, 751℃, 752℃, 및 768℃에서 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$를 형성하

기 시작했다. 이 결과를 통해 Y^{3+}의 함량이 증가할수록 소결성이 저하되는 것을 알 수 있다.

[0105] **1.2. $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 하소한 분말의 결정구조 및 미세구조**

[0106] $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 하소 분말의 XRD 패턴 결과를 도 6에서 볼 수 있다. 첨가한 Y^{3+}의 대부분은 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$에 고용되어 단사정계(monoclinic subsystem) 구조를 구성하고 있고, 모든 회절 피크는 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$의 JCPDS card No. 21-0139와 잘 일치하고 있다. $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 하소 분말의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하였으며, 얻은 결과를 도 7에서 보여주고 있다. Y^{3+} 함량이 증가할수록 분말 크기는 작아지는 것을 볼 수 있다.

[0108] **1.3. 상용분말을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말과 상기 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 소결체**

[0109] **1.3.1. 결정구조 및 미세구조**

[0110] 도 8에서 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$의 XRD 결과를 보여주고 있다. 얻은 소결체의 XRD 패턴은 JCPDS card No. 21-0139와 잘 일치하고 있으며, 소결체는 단일상을 형성하고 있다. Y^{3+}의 함량이 증가할수록 회절 피크가 고각으로 이동하는 것을 볼 수 있으며, 이는 Y^{3+} 이온의 이온반경(1.04 Å)이 Ca^{2+}의 이온반경(1.14 Å)보다 작기 때문이라고 생각한다. 방전 플라즈마 소결법을 사용하여 만든 소결체의 XRD 피크를 보면 (00*l*)면들의 회절 피크 강도가 큰 것을 볼 수 있고, 이것은 소결체에서 결정의 배향성이 크다는 것을 의미한다. $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 파단면 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하였으며, 얻은 결과를 도 9에서 보여주고 있다. 모든 시편은 조밀한 미세구조를 가지고 있으며(98% 이상의 상대 밀도), Y^{3+} 첨가에 따라 결정립 크기와 결정의 배향성이 작아짐을 관찰할 수 있다.

[0112] **1.3.2. 열전 특성 분석**

[0113] 도 10은 500, 600, 700, 및 800℃ 온도에서 측정한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 전기전도도($\sigma$)를 나타내고 있다. 전기전도도 값은 Y^{3+} 첨가량이 증가함에 따라 감소하였고, 온도가 증가함에 따라 증가하는 반도성 거동을 보이고 있다. 식 $\sigma = ne\mu$는, 전하 농도와 이동도가 전기전도도에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. p형 열전재료의 전하 운반자는 정공이므로, 정공 농도는 Y^{3+} 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 이는 Y^{3+}가 Ca^{2+}자리에 치환될 때 정공 농도의 감소로 인하여 전기전도도가 감소됨을 알 수 있다. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}Y_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}Y_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 시편의 800℃에서 전기전도도는 각각 81.0, 63.2, 55.6, 및 51.6 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 이다.

[0114] 도 11은 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 $\log(\sigma T)$와 온도 역수(1000/T)의 관계를 보여주고 있으며, 식 (9)를 사용하여 활성화 에너지를 산출하였다.

[0115] $$\sigma = ne\alpha^2\left(\frac{A}{T}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\

(+)값을 가지고 있으며, 이것은 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료에서 정공이 주된 전하 운반자인 p형 전도임을 알 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 열전능 값이 증가하여 800℃에서 최대 열전능 값을 보이고 있으며, Y^{3+} 함량이 증가함에 따라 열전능이 증가하고 있다. 예를 들어, Y^{3+} 함량이 0, 0.1, 0.2, 및 0.3일 때 800℃에서 열전능 값은 각각 162, 192, 212, 및 230 μVK^{-1}이다. Y^{3+} 함량이 증가함에 따라 열전능이 증가하는 주요 원인은, Y^{3+} 함량이 증가함에 따라 정공 농도가 감소하기 때문이라고 생각한다. 일반적으로 열전능은 열전재료에서 전하 농도와는 반비례하며, 열전능은 다음과 같이 나타낸다.

[0118] $$\alpha = \frac{8\pi^2 \kappa_B^2 m^* T}{3eh^2}\left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (10)$$

[0119] 여기서 h는 플랑크 상수, n은 전하 농도, m^*는 유효 질량, κ_B는 볼츠만 상수, 그리고 T는 절대온도이다.

[0120] 얻은 전기전도도와 열전능의 결과를 이용하여 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 출력인자를 $P = \sigma\alpha^2$ 수식으로 산출하였으며, 산출한 출력인자를 도 13에 나타내었다. $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 출력인자의 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 출력인자의 최대값은 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 시편에서 보였고, 800℃에서 출력인자 값은 2.73×10^{-4} $W \cdot m^{-1}K^{-2}$이다.

[0121] 가장 높은 출력인자를 가지는 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 전체 열전도도를 도 14에 나타내었다. 무차원 성능지수 $ZT=(\sigma\alpha^2/\kappa)T$ 관계식을 이용하여 산출한 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 무차원 성능지수를 도 15에 나타내었다. 800℃에서 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$의 ZT 값은 0.172이다.

[0123] **2. 실시예 1: 졸겔법을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 분말과 상기 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 열전재료**

[0124] **2.1. 졸겔법을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 결정구조 및 미세구조**

[0125] 도 16에 졸겔법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 하소 분말의 XRD 결과를 나타내었다. 제 2상이 존재하지 않고 있으며, 이것은 Ca^{2+}에 Y^{3+}이 고용되었음을 의미한다. Scherrer 방정식($D=0.9\lambda/\beta\cos\Theta$)을 사용하여 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 하소 분말의 crystallite size(D)를 계산하였다. 여기서 λ는 X-선의 파장(0.15418 nm), Θ는 회절 피크의 각도, β는 회절 피크의 반치폭이다. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}Y_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}Y_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$의 결정 크기(crystallite size)는 각각 45.5, 43.6, 43.6, 및 40.8 nm 이다. $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하였으며, 얻은 결과를 도 17에서 보여주고 있다. Y^{3+} 함량이 증가할수록 분말 크기가 작아짐을 볼 수 있다. 상용분말로 제조한 하소 분말 보다 졸겔법으로 제조한 분말 크기가 훨씬 작은 것을 알 수 있었다.

[0127] **2.2. 졸겔법을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말과 상기 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 소결체**

[0128] **2.2.1. 결정구조 및 미세구조**

[0129] 도 18에서 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 XRD 결과를 보여주고 있다. 소결체의 XRD 패턴은 JCPDS card No. 21-0139와 일치하고 있다. Y^{3+}의 함량이 증가할수록 회절 피크가 고각으로 이동하는 것을 볼 수 있고, 이는 Y^{3+}의 이온반경(1.04 Å)이 Ca^{2+}의 이온반경(1.14 Å)보다 작기 때문이라고 생각한다. 방전 플라즈마 소결법을 사용하여 만든 소결체의 XRD 피크를 보면 (00*l*)면들의 회절 피크 강도가 큰 것을 볼 수 있고, 이것은 소결체에서 결정의 배향성이 크다는 것을 의미한다. $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 파단면 미세구조를

FE-SEM으로 관찰하였으며, 얻은 결과를 도 19에서 보여주고 있다. 모든 시편은 조밀한 미세구조를 가지고 있으며(95% 이상의 상대 밀도), Y^{3+} 첨가에 따라 결정립 크기와 결정의 배향성이 작아짐을 관찰할 수 있다. 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 결정립 크기는 상용 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 시편보다 더 작았으며, 이는 졸겔법으로 합성한 분말 크기가 상용 분말 보다 더 작기 때문이라고 생각한다.

[0131] **2.2.2. 열전 특성 분석**

[0132] 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}(0\leq x\leq 0.5)$ 열전재료의 전기전도도를 500, 600, 700, 및 800℃에서 측정하였으며, 측정한 전기전도도 값을 도 20에 나타내었다. 모든 열전재료는 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 반도성 거동을 보여주고 있다. Y^{3+}의 함량이 증가할수록 전기전도도가 감소함을 볼 수 있다. 이에 대한 원인은 상용 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$의 전기전도도 고찰과 동일하다(1.3.2 참조). 800℃에서 측정한 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}Y_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}Y_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$의 전기전도도는 각각 89.7, 66.4, 60.5, 및 55.2 $\Omega^{-1}cm^{-1}$이다. 졸겔법으로 제조한 시편의 전기전도도는 상용 분말로 제조한 시편과 비교하였을 때 더 높은 값을 가지고 있다.

[0133] 활성화 에너지를 산출하기 위해서, 도 21에 $\log(\sigma T)$와 온도 역수(1000/T)의 관계를 나타내었다. 500과 800℃의 기울기를 통해 활성화 에너지를 산출하였으며, $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}Y_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}Y_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 시편의 활성화 에너지는 각각 0.123, 0.133, 0.134, 및 0.14 eV 으로 Y^{3+} 함량이 증가함에 따라서 증가하였다.

[0134] 도 22는 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}(0\leq x\leq 0.5)$ 열전재료의 열전능을 보여주고 있다. 측정 온도 구간에서 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 열전능은 양의 값을 가지고 있으며, 이것은 이 재료에서 p형 전도가 일어남을 알 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 열전능 값이 증가하는 경향을 보이고 있으며, 800℃에서 최대 열전능 값을 보이고 있다. 예상한 대로 Y^{3+} 함량이 증가함에 따라 열전능이 증가하고 있다. 이것은 Y^{3+} 함량이 증가함에 따라 앞에서 언급한 바와 같이 정공 농도가 감소하기 때문이라고 생각한다. 예를 들어, Y^{3+} 함량이 0, 0.1, 0.2, 및 0.3 일 때 800℃에서 열전능 값은 각각 163, 192, 212, 및 235 μVK^{-1}이다.

[0135] 졸겔법으로 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}(0\leq x\leq 0.5)$ 열전재료의 출력인자를 도 23에 나타내었다. 가장 높은 출력인자를 가지는 조성은 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$이며, 800℃에서 출력인자 값은 3.05×10^{-4} $W\cdot m^{-1}K^{-2}$이다. 상용 분말을 이용하여 만든 시편보다 졸겔법으로 만든 분말을 이용하여 제조한 시편이 더 큰 출력인자를 가지고 있다. 이러한 현상은 상용 분말로 만든 시편보다 졸겔법으로 만든 시편이 더 큰 전기전도도를 가지기 때문이라고 생각한다.

[0136] 도 24는 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 500, 600, 700, 및 800℃ 열전도도 결과이다. 제조한 시편 중에서 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$이 가장 낮은 열전도도를 보이고 있다. 이것은 Ca^{2+} 대신에 첨가된 Y^{3+}이 중금속 이온이고, Y^{3+}첨가로 결정립의 크기가 작아지기 때문이라고 생각한다. 이에 따라, 전하와 포논의 산란이 증대되기 때문이다. 도 25 및 도 26은 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 κ_{el}과 κ_{ph}를 각각 보여주고 있다. 전하에 의한 열전도도 κ_{el} 값은 전기전도도와 연관성을 가지며, 전기전도도가 증가함에 따라 κ_{el} 값도 증가한다. 전체 열전도도에서 κ_{el}이 미치는 영향은 상대적으로 작으며, κ_{el}은 Wiedemann-Franz 식($\kappa_{el}=\sigma LT$)을 이용하여 산출할 수 있다. 이 수식에서 σ는 전기전도도, L은 Lorenz 상수, 그리고 T는 절대 온도를 나타낸다. κ_{ph}는 전체 열전도도에서 κ_{el}을 뺀 값으로 격자에 의한 열전도도이며, 전체 열전도도에 큰 영향을 미친다. 하기 표 1은 온도별 전체 열전도도 가운데 κ_{ph}가 차지하는 비율을 나타내었고, 온도가 증가함에 따라서 비율이 감소하고 있다. 이러한 이유는 전기전도도가 반도성 거동을 가지기 때문에 온도가 증가함에 따라 κ_{el}이 증가하기 때문이다. 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 제조한 시편은 상용분말을 이용하여 제조한 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 시편보다 더 작은 열전도도를 가지고 있다.

[0137] 도 27은 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 무차원 성능지수(ZT)를 나타내고 있다. 800℃에서 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}Y_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}Y_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$의 ZT 값은 각각 0.125, 0.144, 0.166, 및 0.194 이다. $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$의 ZT 값은 상용 분말로 제조한 $Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$의 ZT(800℃에서 0.172)보다 더 큰 것을 알 수 있다.

[0138] [표 1]

[0139]

온도 (℃)	κ_{ph}/κ (%)			
	$Ca_3Co_4O_9$	$Ca_{2.9}Y_{0.1}Co_4O_9$	$Ca_{2.8}Y_{0.2}Co_4O_9$	$Ca_{2.7}Y_{0.3}Co_4O_9$
500	93.3	94.9	95.2	95.5
600	91.7	93.5	93.9	94.2
700	90.1	92.1	92.5	92.8
800	88.4	90.4	90.9	91.3

[0141] **3. 비교예 2: 상용분말을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 분말과 상기 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 열전재료**

[0142] **3.1. $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 혼합분말의 열분석**

[0143] 상온부터 800℃까지 온도를 올리면서 측정한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 혼합 분말의 TGA/DSC 결과를 도 28 내지 도 31에서 볼 수 있다. DSC 곡선에서, 상온 내지 250℃ 온도에서 혼합 분말에 존재하는 수분 증발에 의한 흡열 반응을 볼 수 있다. 도 29, 30, 및 31에서, $Ca_{2.9}La_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 제조용 혼합분말은 각각 313 내지 354℃, 316 내지 362℃, 309 내지 367℃에서 중량 감소 및 흡열 반응을 보이는데 이것은 La_2O_3의 분해 때문이라 생각한다. x=0, 0.1, 0.2, 및 0.3 시편의 혼합 분말들은 각각 605 내지 748℃, 620 내지 777℃, 624 내지 780℃, 및 638 내지 795℃의 온도에서 큰 중량감소가 일어나는데, 이러한 원인은 $CaCO_3$가 CaO와 CO_2로 분해되고, 분해된 CaO가 Co_3O_4 및 La_2O_3의 고상반응 때문이라고 생각한다. x=0, 0.1, 0.2, 및 0.3 시편의 혼합 분말들은 각각 748℃, 777℃, 780℃, 및 795℃에서 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$를 형성하기 시작한다. 이 결과를 통해 La^{3+}의 함량이 증가할수록 소결 온도를 증대시키는 것이 필요하다.

[0145] **3.2. $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 하소한 분말의 결정구조 및 미세구조**

[0146] $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 하소 분말의 XRD 패턴 결과를 도 32에서 볼 수 있다. 모든 회절 피크는 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$의 JCPDS card No. 21-0139와 일치하고 있으며, 제 2상이 존재하지 않고 있다. 이것은 Ca^{2+} 자리에 La^{3+}가 차지하였음을 의미한다. $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 하소 분말의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하였으며, 얻은 결과를 도 33에서 보여주고 있다. La^{3+} 함량이 증가할수록 분말 크기는 작아지는 것을 알 수 있다.

[0148] **3.3 상용분말을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말과 상기 분말을 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 소결체**

[0149] **3.3.1. 결정구조 및 미세구조**

[0150] 도 34에 나타낸 바와 같이, 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 XRD 결과는 JCPDS card No. 21-0139와 잘 일치하고 있다. La^{3+}의 함량이 증가할수록 회절 피크가 저각으로 이동하는 것을 볼 수 있고, 이는 La^{3+}의 이온반경(1.172 Å)이 Ca^{2+}의 이온반경(1.14 Å)보다 크기 때문이라고 생각한다. 방전 플라즈마 소결법을 사용하여 만든 소결체의 XRD 피크를 보면 (00*l*)면들의 회절 피크 강도가 매우 큰 것을 볼 수 있고, 여기서 보인 (00*l*)면들의 회절 피크 강도는 분말의 (00*l*)면들의 회절 피크 강도보다 더 큰 것을 확인할 수 있다. 도 35에 나타낸 바와 같이, 모든 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료 시편은 조밀한 미세구조를 가지고 있으며(95% 이상의 상대 밀도), La^{3+} 첨가에 따라 결정립 크기와 결정의 배향성이 감소함을 관찰할 수 있다.

[0152] **3.3.2. 열전 특성 분석**

[0153] 도 36은 500, 600, 700, 및 800℃ 온도에서 측정한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}(0\leq x\leq 0.5)$ 열전재료의 전기전도도를 나타낸 것이다. 측정 온도가 증가함에 따라 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 전기전도도가 증가하는 반도성 거동을 보이고 있다.

[0154] La^{3+} 함량이 0.2까지 증가함에 따라 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}(0\leq x\leq 0.5)$ 열전재료의 전기전도도가 증가하였다. La^{3+} 첨가량이 증가함에 따라 정공 농도 감소에 의한 전기전도도 감소 효과보다 정공 이동도 증대에 의한 전기전도도 증대 효과가 더 크기 때문이라고 생각한다. La^{3+} 함량이 0.3일 때 0.2 보다 전기전도도가 감소하였다. 이것은 La^{3+} 첨가량이 증가함에 따라 정공 농도 감소에 의한 전기전도도 감소 효과가 정공 이동도 증대에 의한 전기전도도 증대 효과보다 더 크기 때문이라고 생각한다. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}La_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 시편의 800℃에서 전기전도도는 각각 81, 86, 115.7, 및 105 $\Omega^{-1}cm^{-1}$이다.

[0155] $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}(0\leq x\leq 0.5)$ 열전재료의 활성화 에너지를 산출하기 위해서 $\log(\sigma T)$와 온도 역수(1000/T)의 관계를 도 37에 나타내었다. $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}La_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 시편의 활성화 에너지는 각각 0.129, 0.125, 0.120, 및 0.121 eV이다.

[0156] 도 38은 제조한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}(0\leq x\leq 0.5)$ 열전재료의 열전능을 보여주고 있다. 전체 온도 구간에서 열전능은 (+)값을 가지고 있으며, 이것은 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료에서 정공이 주된 전하 운반자인 p형 전도임을 알 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 열전능 값이 증가하는 경향을 보이고 있으며, 800℃에서 최대 열전능 값을 보이고 있다. La^{3+} 함량이 증가함에 따라 열전능이 증가하고 있다. 예를 들어, La^{3+} 함량이 0, 0.1, 0.2, 및 0.3일 때 800℃에서 열전능 값은 각각 170, 182.5, 190, 및 197 μVK^{-1}이다. La^{3+} 함량이 증가함에 따라 정공 농도의 감소로 열전능이 증가하고 있다.

[0157] 얻은 전기전도도와 열전능의 결과를 이용하여 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}(0\leq x\leq 0.5)$ 열전재료의 출력인자를 산출하였으며, 산출한 출력인자를 도 39에 나타내었다. $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 출력인자의 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 출력인자의 최대값은 $Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$ 시편에서 보였고, 800℃에서 출력인자 값은 4.17×10^{-4} $W\cdot m^{-1}K^{-2}$이다.

[0158] $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 최종 열전도도를 도 40에 나타내었다. $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 무차원 성능지수(ZT)는 800℃에서 가장 높은 값(0.25)을 보였다(도 41).

[0160] **4. 실시예 2: 졸겔법을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ ($0\leq x\leq 0.5$) 분말과 상기 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ ($0\leq x\leq 0.5$) 열전재료**

[0161] **4.1. 졸겔법을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 결정구조 및 미세구조**

[0162] 도 42에 졸겔법으로 합성한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 제조용 하소 분말의 XRD 결과를 나타내었다. 모든 시편의 결정구조는 단사정계(monoclinic subsystem) 구조로 구성되어 있으며, 회절 피크에서 제 2 상이 존재하지 않음을 볼 수 있다. Scherrer 방정식을 이용하여 산출한 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.9}La_{0.1}Co_4O_{9+\delta}$, $Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$, 및 $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$의 crystallite size는 각각 45.4, 43.5, 41.1, 및 40.9 nm이다. $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하였으며, 얻은 결과를 도 43에서 보여주고 있다. La^{3+} 함량이 증가할수록 분말 크기가 작아짐을 볼 수 있다. 이는 첨가된 La^{3+} 함량이 많아짐에 따라서 소결성이 저하될 것을 예측할 수 있다.

[0164] **4.2. 졸겔법을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 분말과 상기 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 소결체**

[0165] **4.2.1. 결정구조 및 미세구조**

[0166] 도 44에서 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 XRD 결과를 보여주고 있다. 얻은 소결체의 XRD 패턴은 JCPDS card No. 21-0139와 잘 일치하고 있다. La^{3+}의 함량이 증가할수록 회절 피크가 저각으로 이동하는 것을 볼 수 있고, 이는 La^{3+} 이온의 이온반경(1.172 Å)이 Ca^{2+}의 이온반경(1.14 Å)보다 크기 때문이라고 생각한다. 소결체의 XRD 피크를 보면 (00*l*)면들의 회절 피크 강도가 큰 것을 볼 수 있고, 이것은 소결체에서 결정의 배향성이 크다는 것을 의미한다. $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 파단면 미세구조를 도 45에서 볼 수 있다. 모든 시편은 조밀한 미세구조를 가지고 있으며(98% 이상의 상대 밀도), La^{3+} 첨가에 따라 결정립 크기와 결정의 배향성이 작아짐을 관찰할 수 있다.

[0168] **4.2.2. 열전 특성 분석**

[0169] 도 46은 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 시편의 La^{3+} 함량별, 온도별 전기전도도를 나타내고 있다. 여기서 얻은 전기전도도는 상용 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 시편의 전기전도도와 유사한 거동을 하고 있다. 500℃ 내지 800℃ 온도 구간에서 측정한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 전기전도도는 온도가 증가함에 따라서 증가하는 반도성 거동을 보이고 있다. $Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$ 시편이 최대 전기전도도(144.5 $\Omega^{-1}cm^{-1}$)를 보이고 있으며, 상용 분말로 제조한 시편보다 높은 전기전도도 값을 가지고 있다.

[0170] 도 47은 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 $\log(\sigma T)$와 온도 역수(1000/T)의 관계를 보여주고 있다. 500와 800℃의 기울기를 통해 활성화 에너지를 산출하였으며, La^{3+} 함량이 0, 0.1, 0.2, 및 0.3일 때 활성화 에너지는 각각 0.123, 0.121, 0.105, 및 0.107 eV이다.

[0171] 도 48은 졸겔법으로 합성한 후 방전 플라즈마 소결법으로 제조한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 열전능을 보여주고 있다. 이 열전재료는 p형 전도를 보여주고 있으며, 온도가 증가함에 따라 열전능 값이 증가하고 있다. La^{3+} 함량이 0, 0.1, 0.2, 및 0.3일 때 800℃에서 열전능 값은 각각 163, 170, 180, 및 187 μVK^{-1}이다. 즉, La^{3+} 함량이 증가함에 따라 열전능이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 La^{3+} 함량이 증가함에 따라 정공농도가 감소하기 때문이라고 생각한다.

[0172] 도 49는 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 열전재료의 전기전도도와 열전능의 측정 결과를 이용하여 얻은 출력인자를 보여주고 있다. 출력인자는 온도가 증가함에 따라 x=0.2까지 증가하고, 그 이상의 La^{3+} 함량에서 감소하고 있다. 이러한 경향을 보이는 이유는, x=0.3 시편이 낮은 전기전도도를 가지기 때문이다. $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$($0 \le x \le 0.5$) 열전재료 중 가장 높은 출력인자 값을 가지는 조성은 $Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$이며, 800℃에서 $4.68\times10^{-4}\ W\cdot m^{-1}K^{-2}$이다. 상용 분말로 제조한 $Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_{9+\delta}$ 시편의 800℃에서 얻은 출력인자 값은 $4.17\times10^{-4}\ W\cdot m^{-1}K^{-2}$로서, 졸

겔법으로 만든 시편이 더 높은 값을 가지고 있다.

[0173] 500 내지 800℃에서 측정한 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 열전도도 결과를 도 50에 나타내었다. La^{3+} 함량이 증가할수록 열전도도 값이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 희토류 금속 이온인 La^{3+}를 Ca^{2+} 대신에 첨가하여 포논 산란을 증가시켰기 때문이라고 생각한다. 열전도도에서 κ_{ph}가 차지하는 비중은 κ_{el}보다 훨씬 크기 때문에 κ_{ph}를 감소하면 전체 열전도도가 크게 감소하게 된다. 가장 낮은 열전도도 값은 x=0.3 시편에서 얻었으며, 800℃에서 1.67 $Wm^{-1}K^{-1}$이다. 도 51 및 도 52는 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 κ_{el}과 κ_{ph}를 각각 보여주고 있다. κ_{el}은 $\kappa_{el}=\sigma LT$를 이용하여 산출할 수 있고, 이 수식에서 σ는 전기전도도, T는 절대온도, L은 Lorenz number(2.44×10^{-8} $W\cdot\Omega\cdot K^{-2}$) 이다. 전체 열전도도는 $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$ 관계를 가지고 있으며, 전체 열전도도에서 κ_{el}를 빼면 κ_{ph}를 구할 수 있다. 하기 표 2를 보면 온도가 증가함에 따라 κ_{ph}의 비중이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 전기전도도가 반도성 거동을 가지고 있어 온도가 증가함에 따라서 κ_{el}이 증가하기 때문이다. 상용 분말을 이용하여 제조한 $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 시편의 800℃에서 열전도도는 1.73 $Wm^{-1}K^{-1}$로서, 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 제조한 시편이 더 작은 값을 가지고 있다.

[0174] $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$ 열전재료의 출력인자와 열전도도 값으로 산출한 무차원 성능지수(ZT)를 도 53에 나타내었다. 가장 높은 ZT 값을 가지는 시편은 $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$이며, 800℃에서 ZT 값은 0.282이다. La^{3+}가 첨가되지 않은 시편보다 ZT 값이 125% 증가하였다. 또한, 상용 분말로 제조한 같은 조성 $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$(ZT = 0.252) 보다 더 큰 무차원 성능지수를 가지고 있다. 이러한 이유는 졸겔법으로 합성한 시편이 상용 분말을 이용하여 제조한 시편보다 전기전도도 값이 더 크고, 열전도도가 더 작기 때문이다.

[0175] [표 2]

[0176]

온도 (℃)	κ_{ph}/κ (%)			
	$Ca_3Co_4O_9$	$Ca_{2.9}La_{0.1}Co_4O_9$	$Ca_{2.8}La_{0.2}Co_4O_9$	$Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_9$
500	93.3	92.3	87.1	88.2
600	91.7	90.5	84.3	85.7
700	90.1	88.6	81.7	83.0
800	88.4	86.6	78.4	80.3

[0178] **<결론>**

[0179] 상용 분말을 이용하여 합성한 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$($0\leq x\leq0.5$) 분말을 하소한 후 방전 플라즈마 소결법으로 $Ca_{3-x}R_xCo_4O_{9+\delta}$($0\leq x\leq0.5$) 열전재료를 제조하였다(비교예 1 및 2). 또한 졸겔법을 이용하여 합성한 분말을 하소한 후 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 상기 두 재료의 열전재료를 제조하였다(실시예 1 및 2). 그 후 희토류 금속이 $Ca_3Co_4O_9$의 미세구조, 결정구조 및 열전 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 Y^{3+} 및 La^{3+}를 첨가한 열전재료의 경우, 상용 분말과 졸겔법을 이용하여 제조한 분말을 이용하여 제조한 열전재료의 미세구조, 결정구조 및 열전 특성 등을 비교하였다. 이를 통해 얻은 결과는 아래와 같다.

[0180] 1. 실시예 1 및 2의 졸겔법을 이용하여 합성한 후 하소한 분말의 크기는 비교예 1 및 2의 상용 분말을 이용하여 합성한 후 하소한 분말보다 작았으며, 상기 하소한 분말의 크기는 희토류 금속의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 제조한 $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$($0\leq x\leq0.5$) 및 $Ca_{3-x}La_xCo_4O_{9+\delta}$($0\leq x\leq0.5$) 열전재료는 단사정계(monoclinic

subsystem) 구조의 단일상을 가졌으며, Y^{3+} 및 La^{3+} 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기와 결정의 배향도가 감소하였다.

[0181] 2. 제조한 모든 시편들은 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 반도성 거동을 보였으며, 열전능은 양의 값을 보여 p형 전도하였음을 알 수 있었다.

[0182] 3. 상용 분말을 이용하여 합성한 분말을 이용하여 제조한 시편(비교예 1 및 2)보다 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 제조한 시편(실시예 1 및 2)이 더 우수한 성능지수를 보였다. 이것은 졸겔법으로 합성한 분말을 이용하여 제조한 시편이, 상용분말을 이용하여 제조한 시편보다 전기전도도가 더 크고, 열전도도가 더 작기 때문이다.

[0183] 4. 첨가한 희토류 금속은 전기전도도, 열전능, 및 열전도도에 큰 영향을 주었으며, 이들은 열전 특성 향상에 크게 기여하였다.

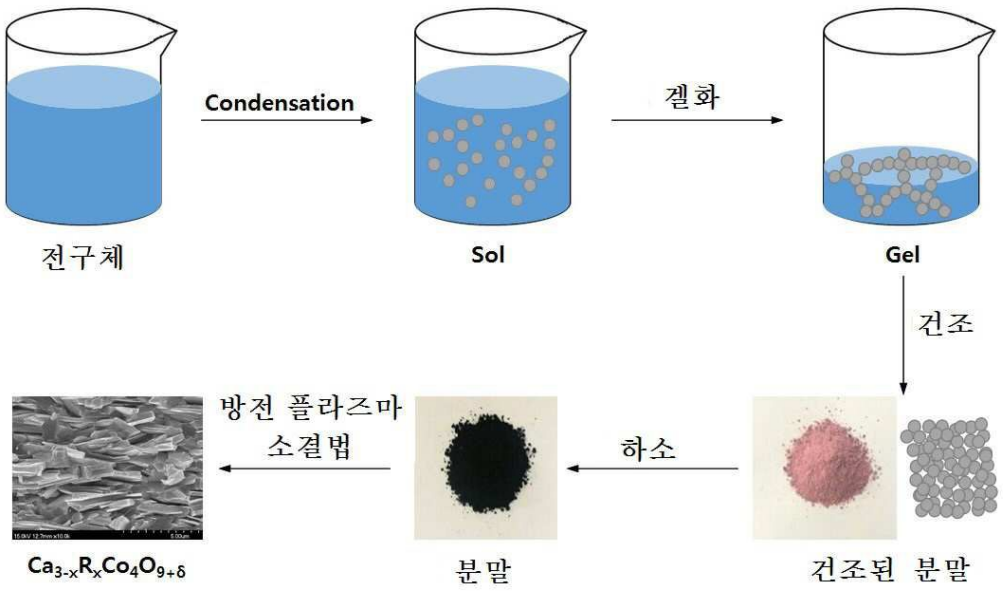
[0184] 5. 제조한 시편 가운데 졸겔법으로 제조한 $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_{9+\delta}$ 열전재료(실시예 2)가 가장 우수한 열전 특성을 보였다. 800℃에서 이 열전재료의 무차원 성능지수는 0.282이었다.

[0186] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

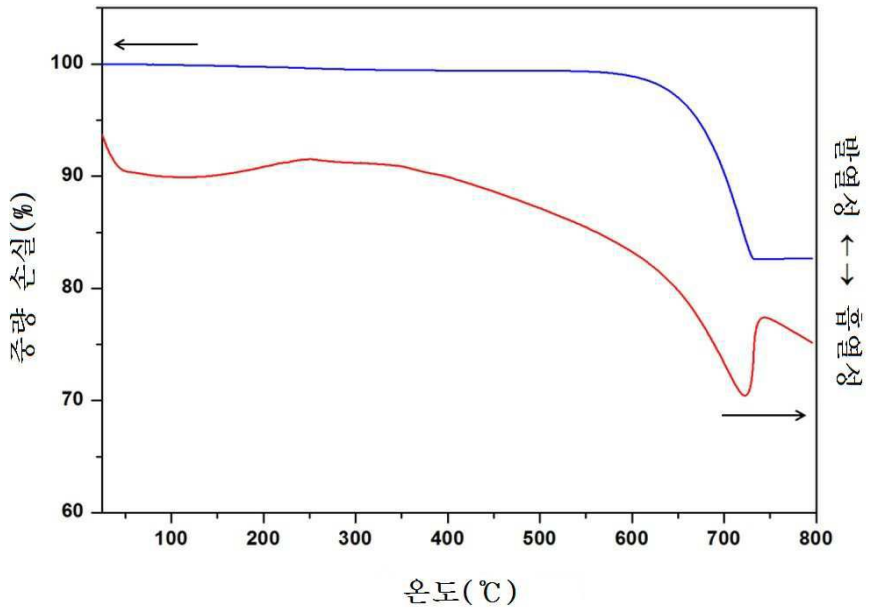
[0187] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

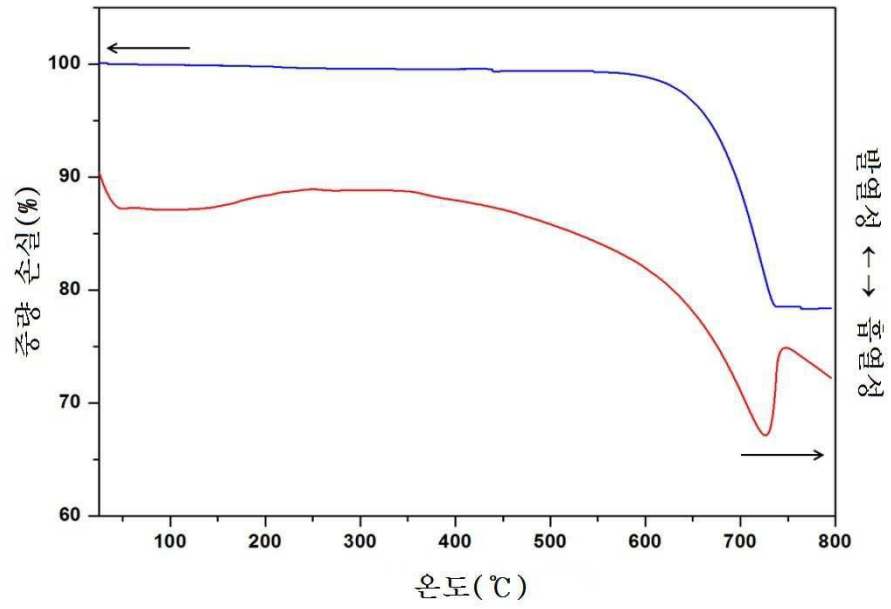
도면1



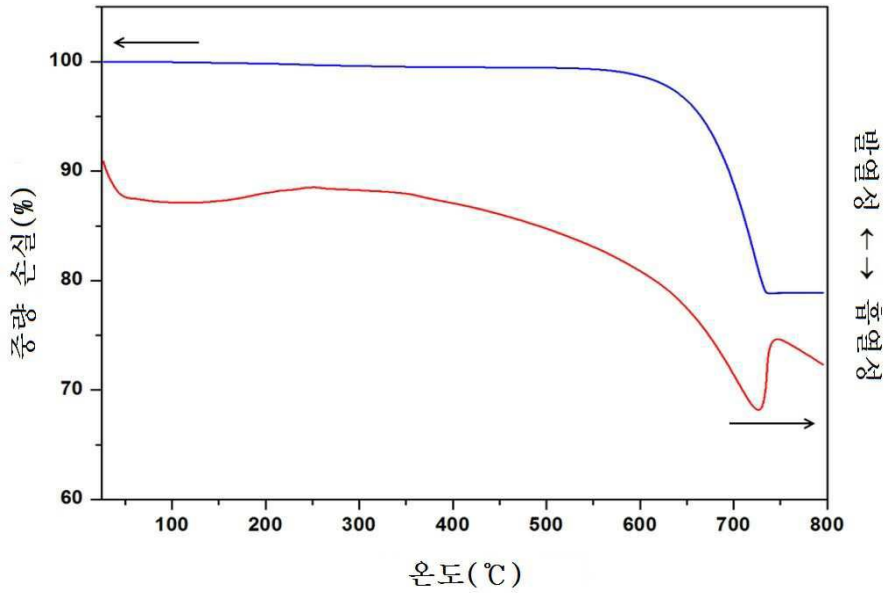
도면2


100
90
80
70
60
100
200
300
400
500
600
700
800
중량 손실(%)
온도(℃)
흡열성 ← → 발열성

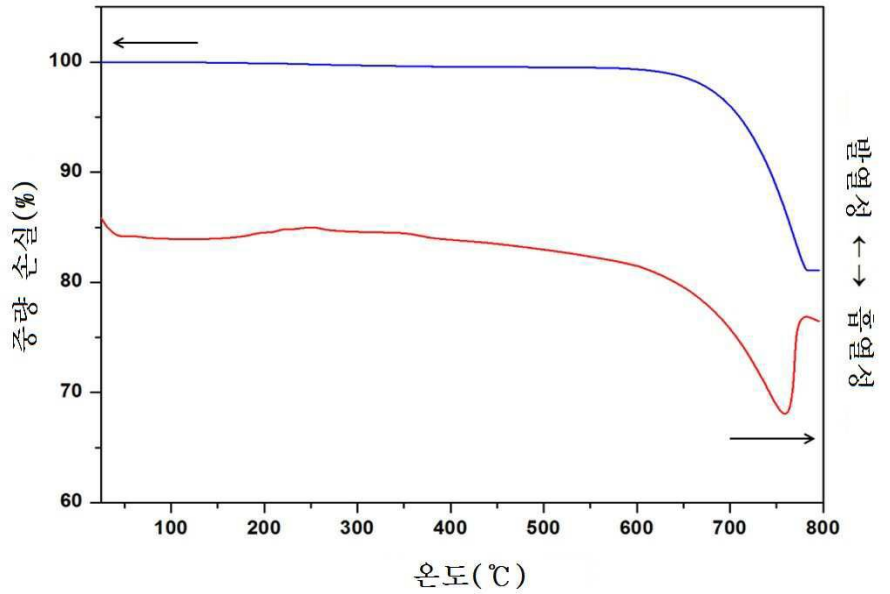
도면3


100
90
80
70
60
100
200
300
400
500
600
700
800
중량 손실(%)
온도(℃)
흡열성 ← → 발열성

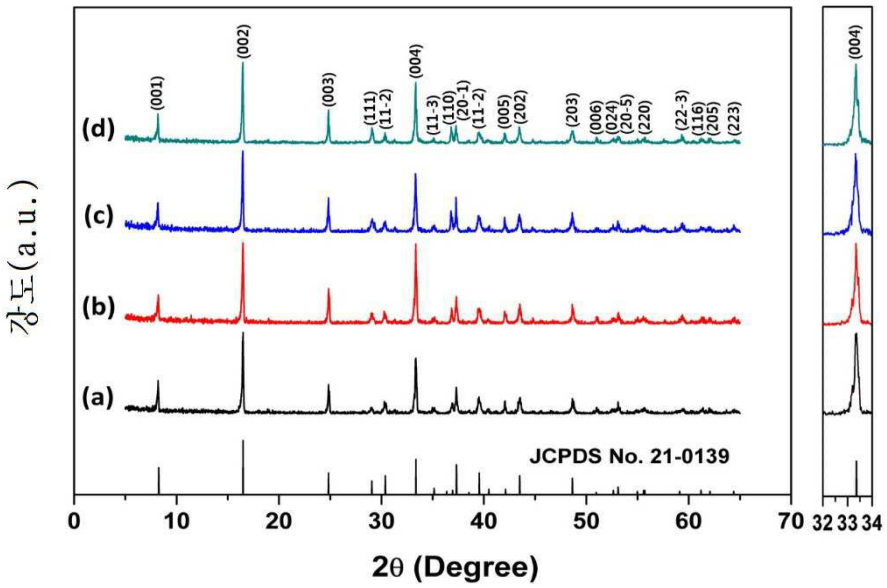
도면4


100
90
80
70
60
100
200
300
400
500
600
700
800
중량 손실(%)
온도(℃)
발열 ← → 흡열

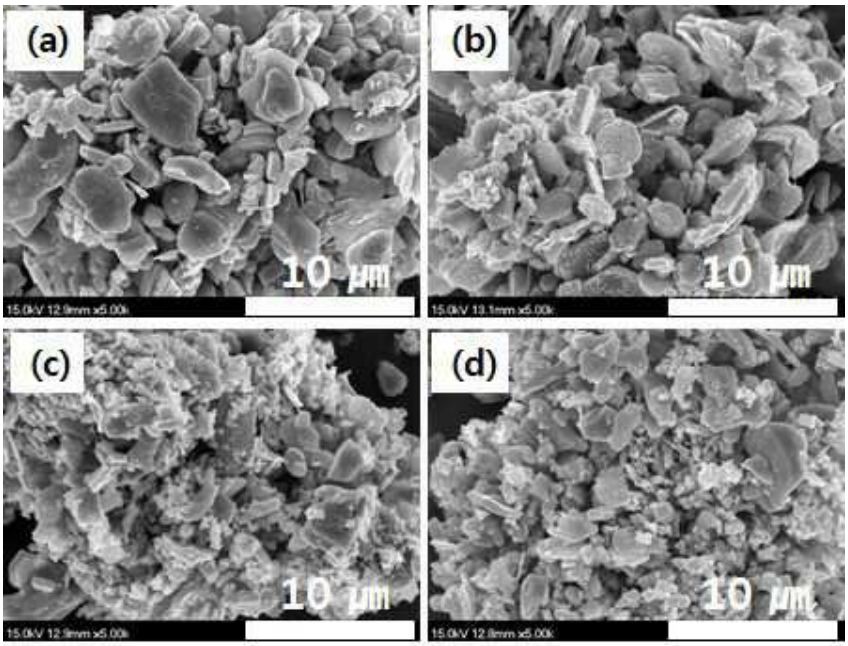
도면5


100
90
80
70
60
100
200
300
400
500
600
700
800
중량 손실(%)
온도(℃)
발열 ← → 흡열

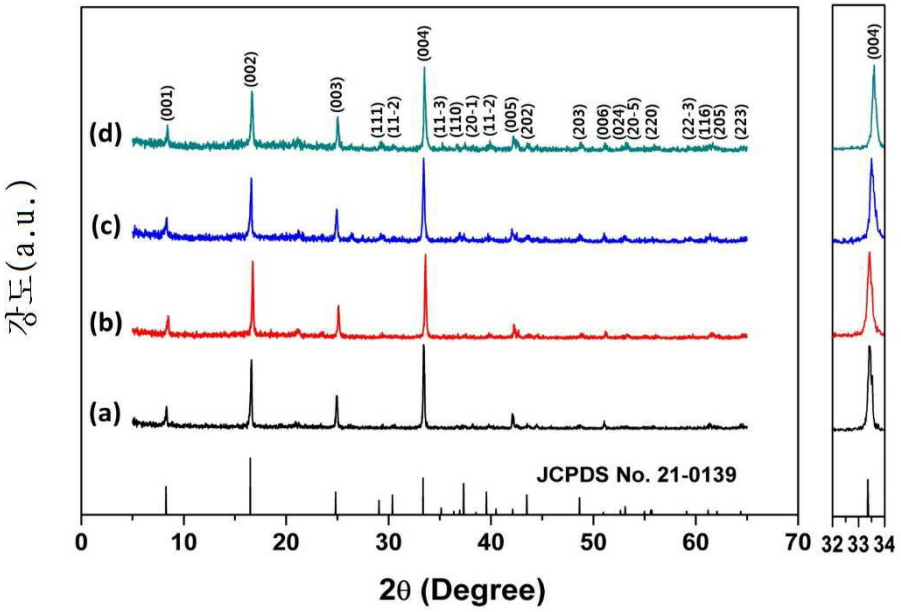
도면6


(001)
(002)
(003)
(111)
(11-2)
(004)
(11-3)
(110)
(20-1)
(11-2)
(005)
(202)
(203)
(006)
(024)
(20-5)
(220)
(22-3)
(116)
(205)
(223)
(004)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No. 21-0139
강도(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
32
33
34
2θ (Degree)

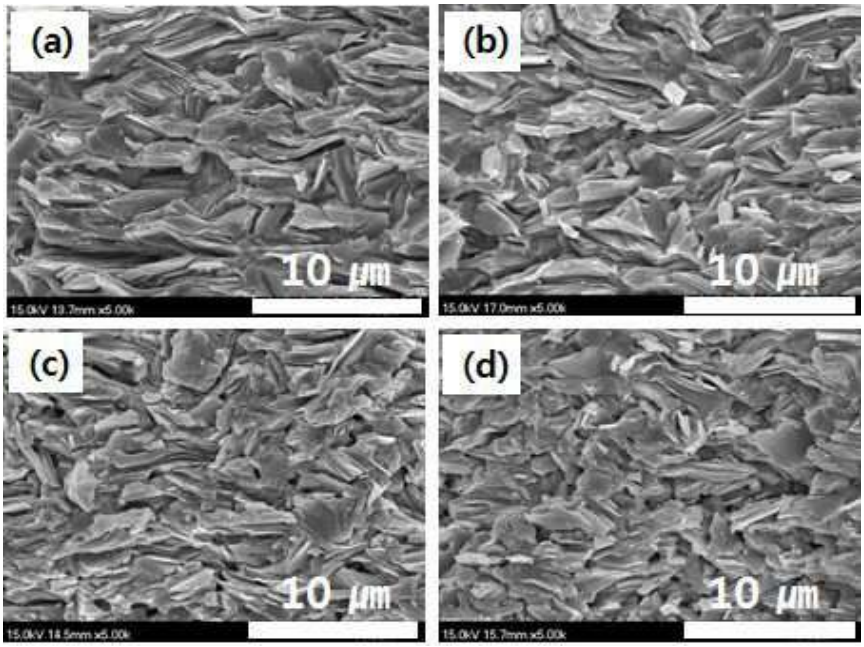
도면7


(a)
10 μm
(b)
10 μm
(c)
10 μm
(d)
10 μm

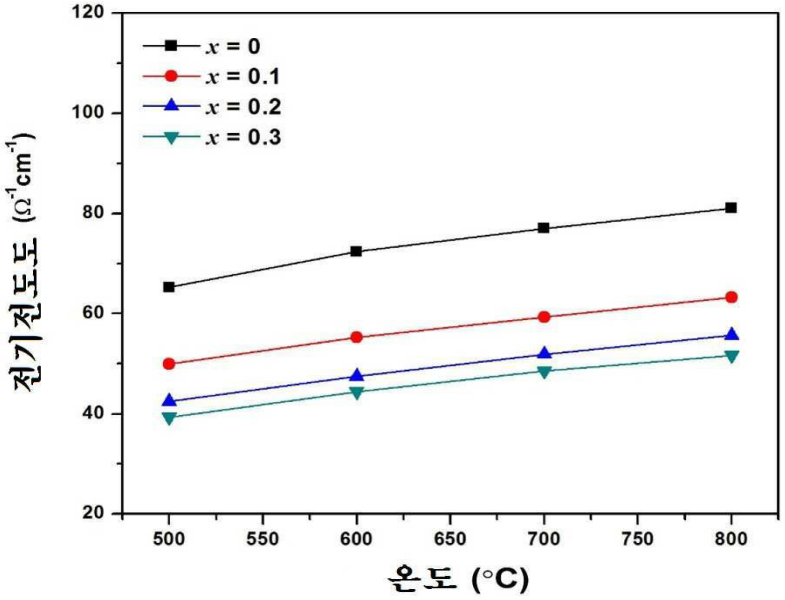
도면8


(001)
(002)
(003)
(111)
(11-2)
(004)
(11-3)
(110)
(20-1)
(11-2)
(005)
(202)
(203)
(006)
(024)
(20-5)
(220)
(22-3)
(116)
(205)
(223)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No. 21-0139
강도(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
2θ (Degree)
32 33 34

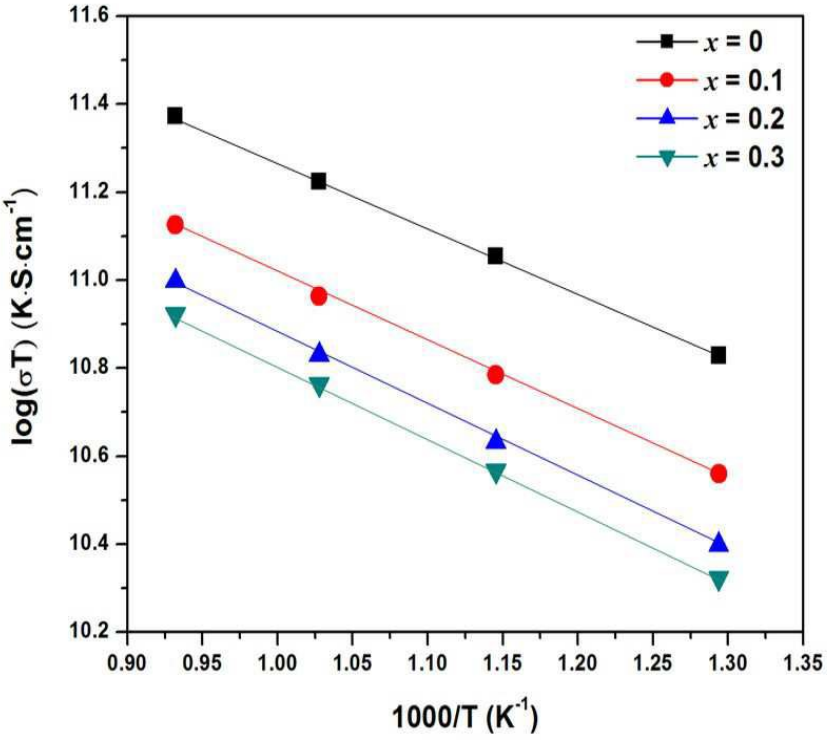
도면9


(a)
10 μm
(b)
10 μm
(c)
10 μm
(d)
10 μm

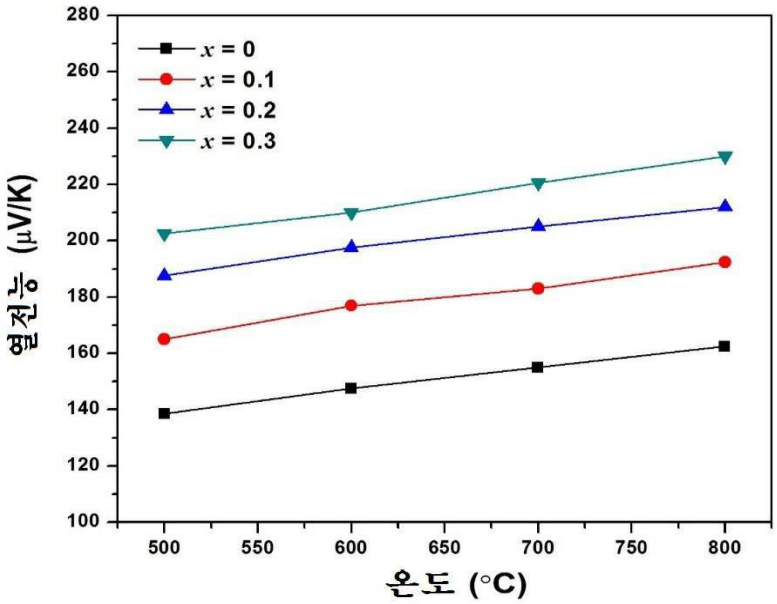
도면10


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
전기전도도 (Ω-1cm-1)
온도 (°C)
120
100
80
60
40
20
500
550
600
650
700
750
800

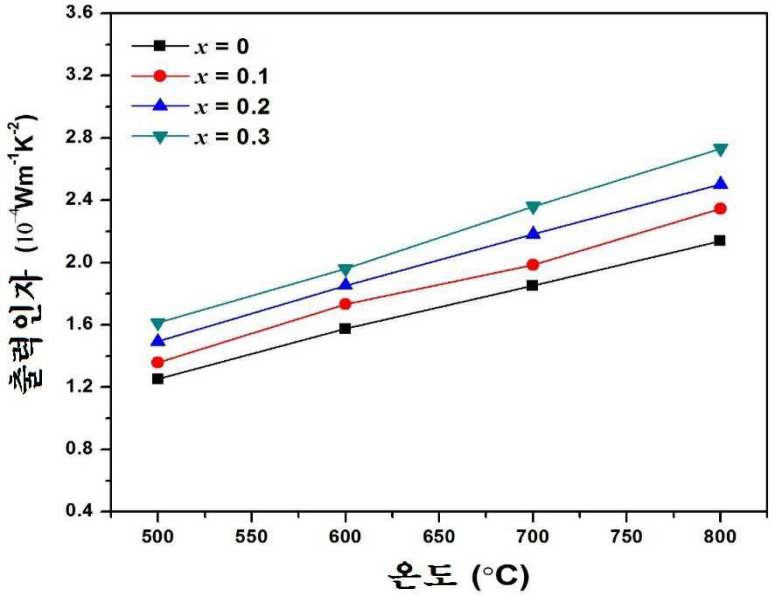
도면11


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
log(σT) (K·S·cm-1)
1000/T (K-1)
11.6
11.4
11.2
11.0
10.8
10.6
10.4
10.2
0.90
0.95
1.00
1.05
1.10
1.15
1.20
1.25
1.30
1.35

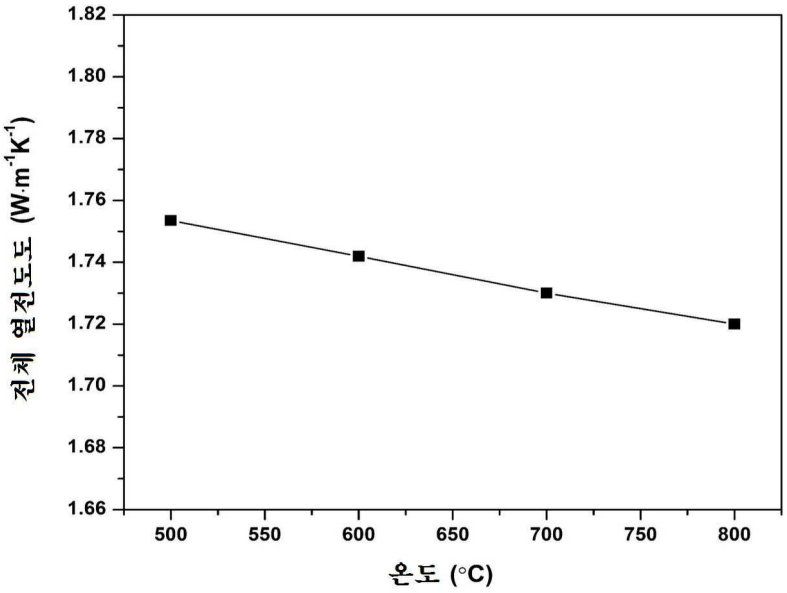
도면12


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
열전능 (μV/K)
온도 (°C)
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
500
550
600
650
700
750
800

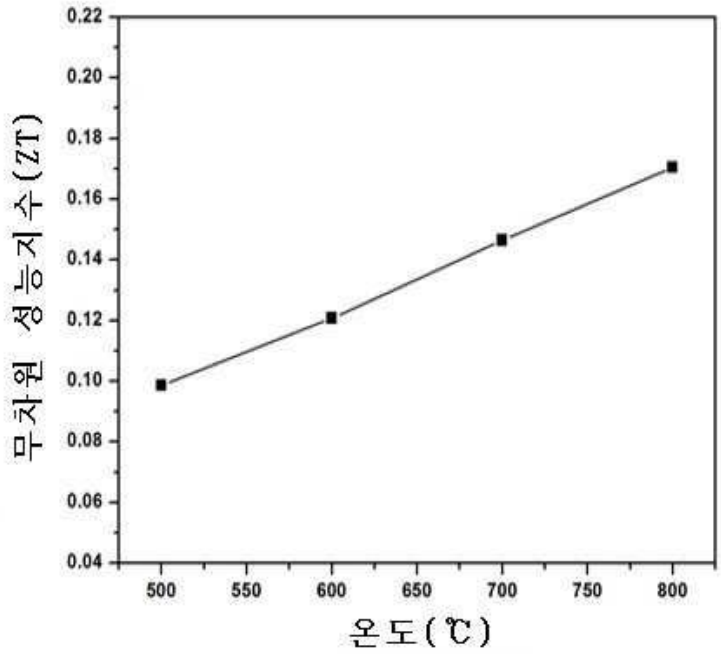
도면13


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
출력인자 (10⁻⁴Wm⁻¹K⁻²)
온도 (°C)
3.6
3.2
2.8
2.4
2.0
1.6
1.2
0.8
0.4
500
550
600
650
700
750
800

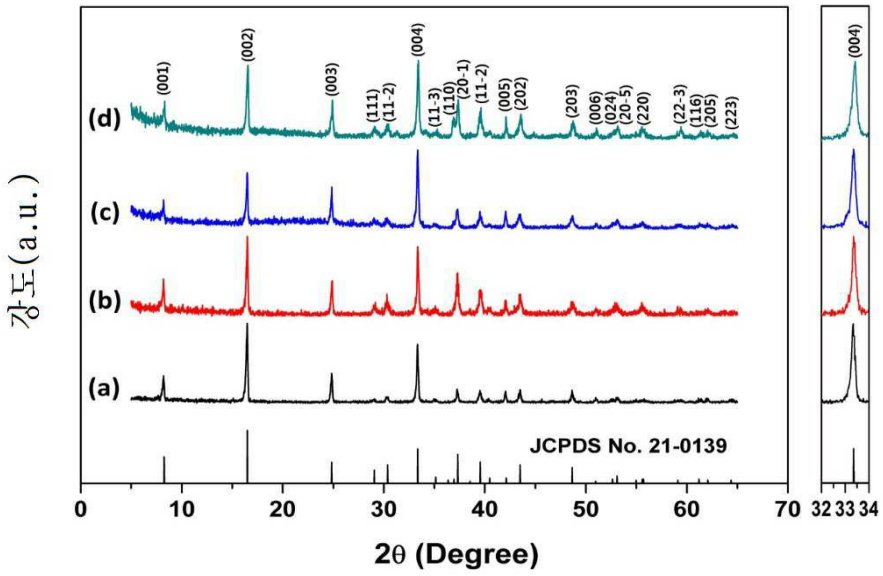
도면14


1.82
1.80
1.78
1.76
1.74
1.72
1.70
1.68
1.66
전체 열전도도 (W·m-1K-1)
500
550
600
650
700
750
800
온도 (°C)

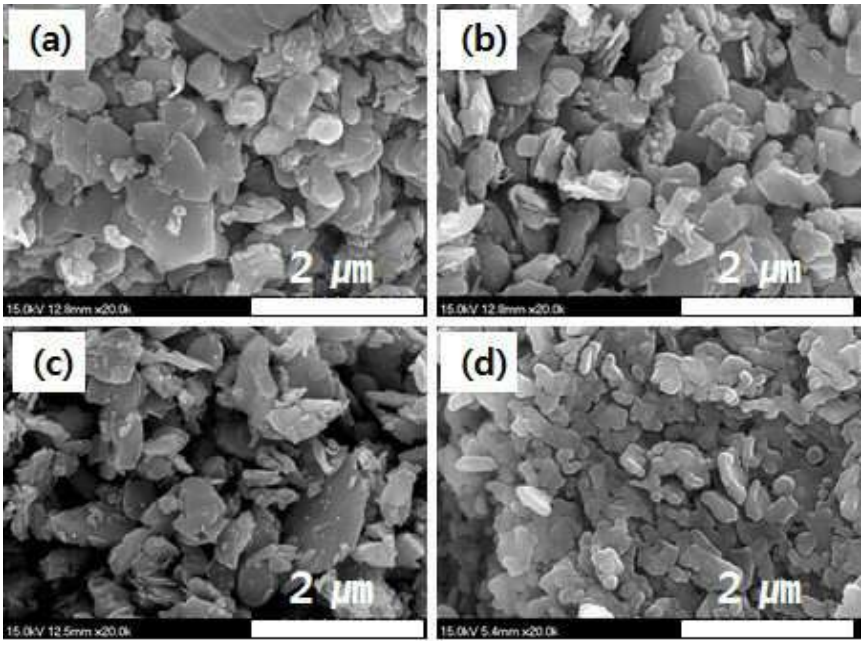
도면15


0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
무차원 성능지수(ZT)
500
550
600
650
700
750
800
온도(℃)

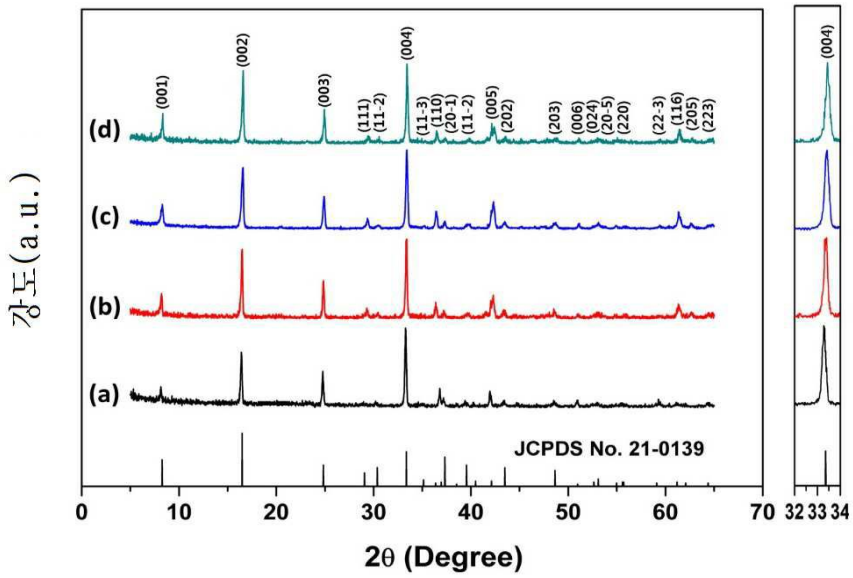
도면16


(001)
(002)
(003)
(111)
(11-2)
(004)
(11-3)
(110)
(20-1)
(11-2)
(005)
(202)
(203)
(006)
(024)
(20-5)
(220)
(22-3)
(116)
(205)
(223)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No. 21-0139
강도(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
32 33 34
2θ (Degree)

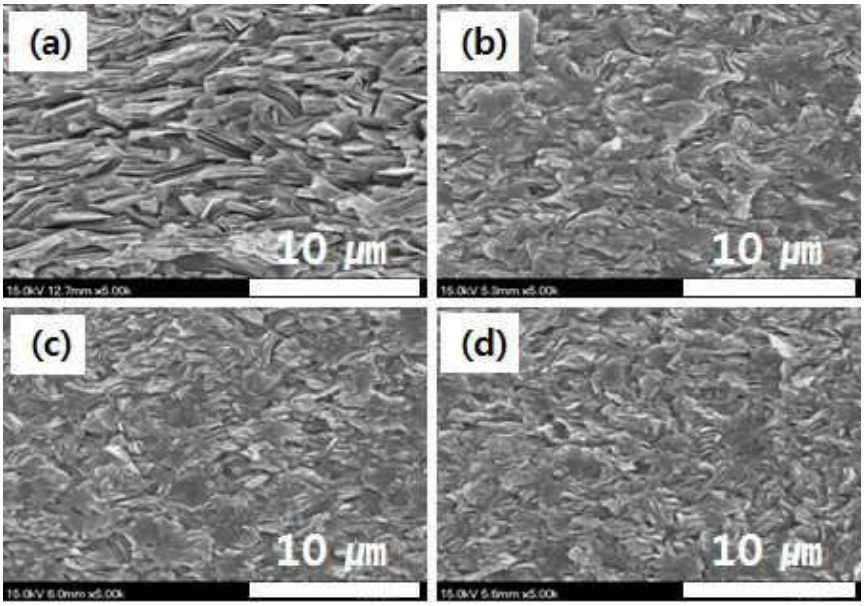
도면17


(a)
2 μm
(b)
2 μm
(c)
2 μm
(d)
2 μm

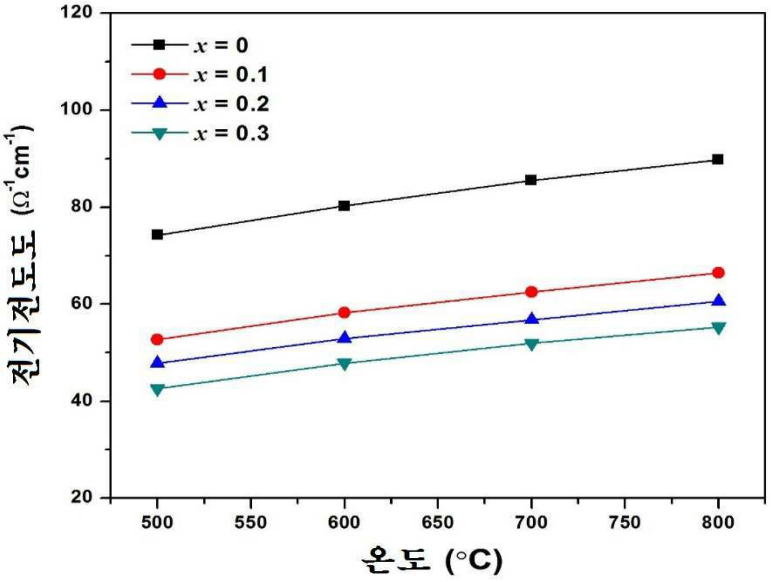
도면18


(001)
(002)
(003)
(111)
(11-2)
(004)
(11-3)
(110)
(20-1)
(11-2)
(005)
(202)
(203)
(006)
(024)
(20-5)
(220)
(22-3)
(116)
(205)
(223)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No. 21-0139
강도(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
2θ (Degree)
(004)
32
33
34

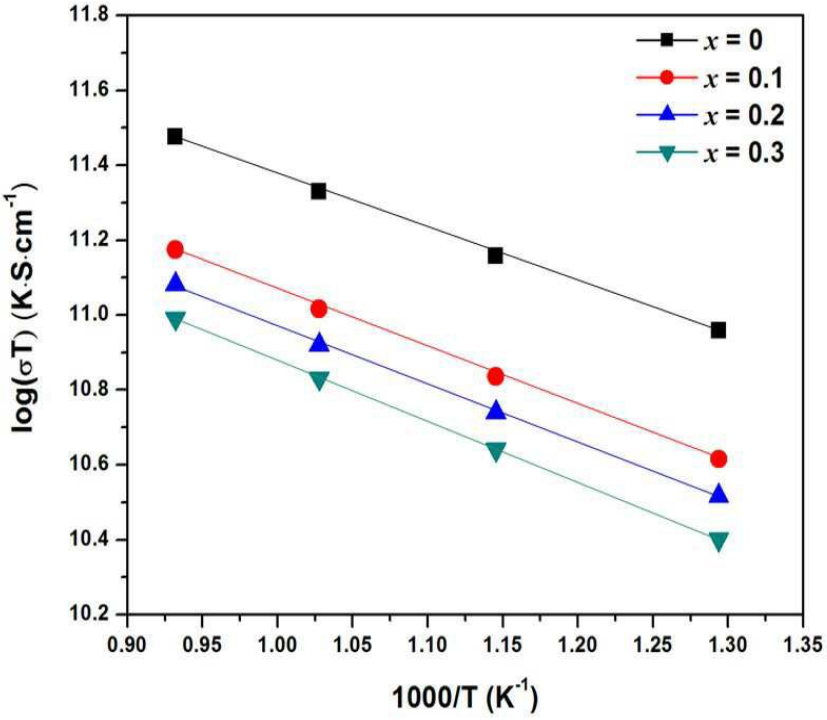
도면19


(a)
10 μm
(b)
10 μm
(c)
10 μm
(d)
10 μm

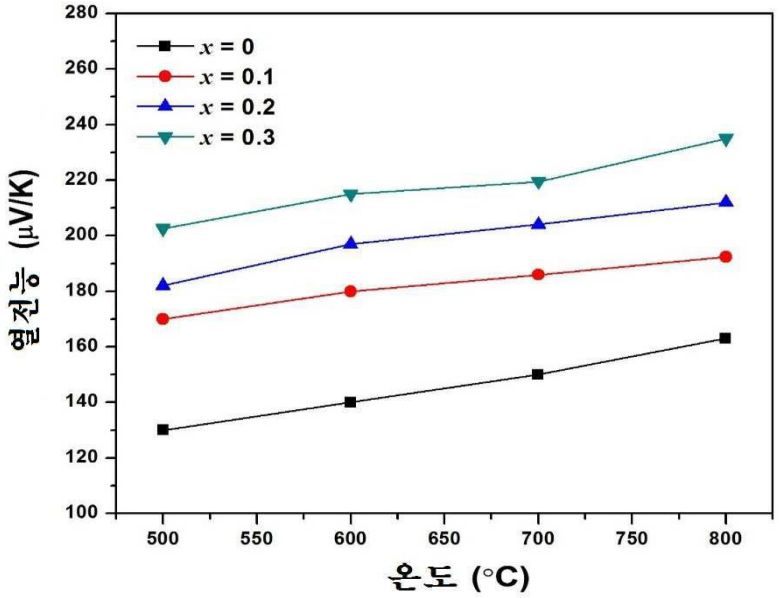
도면20


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
전기전도도 (Ω-1cm-1)
온도 (°C)
120
100
80
60
40
20
500
550
600
650
700
750
800

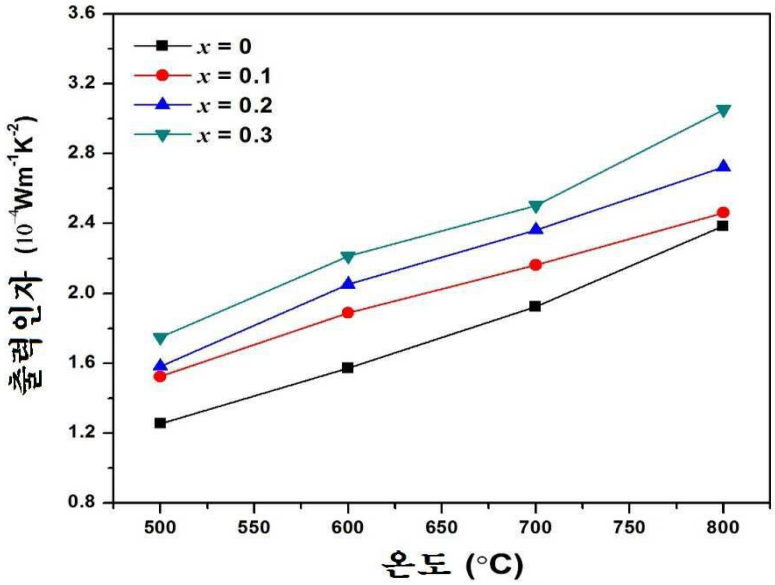
도면21


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
log(σT) (K·S·cm-1)
1000/T (K-1)
11.8
11.6
11.4
11.2
11.0
10.8
10.6
10.4
10.2
0.90
0.95
1.00
1.05
1.10
1.15
1.20
1.25
1.30
1.35

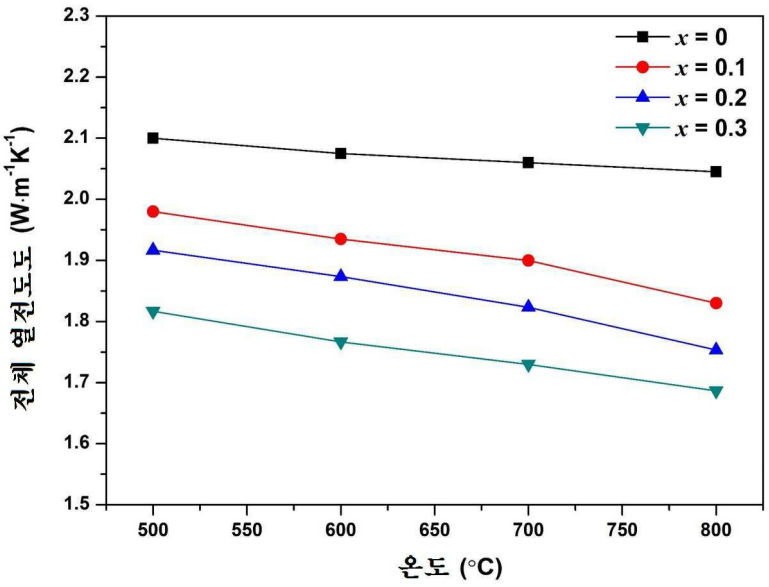
도면22



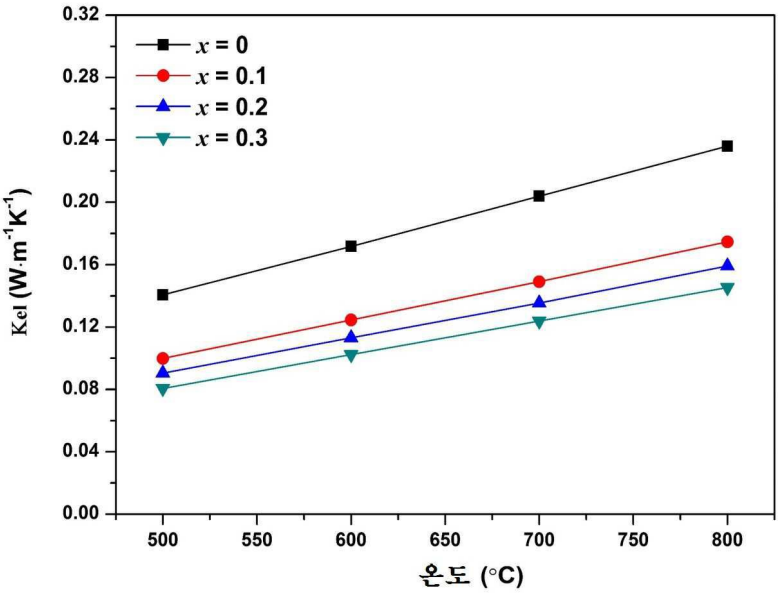
도면23



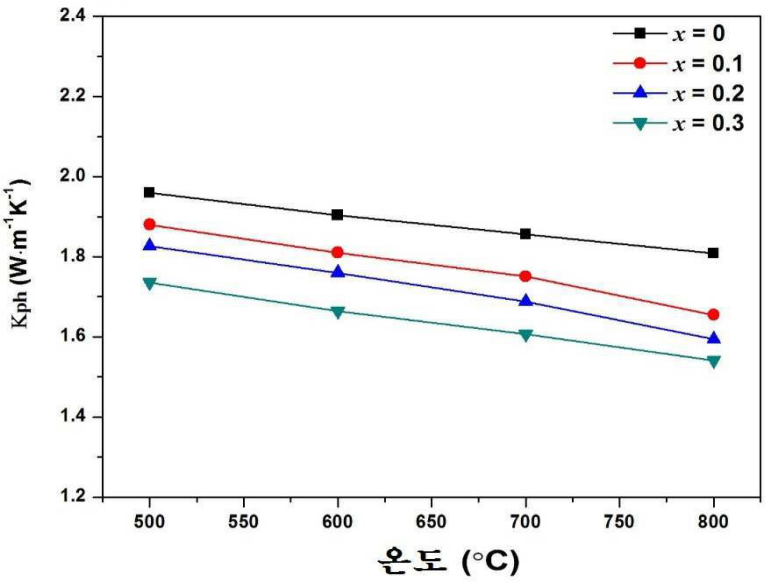
도면24


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
전체 열전도도 (W·m⁻¹K⁻¹)
온도 (°C)
2.3
2.2
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
500
550
600
650
700
750
800

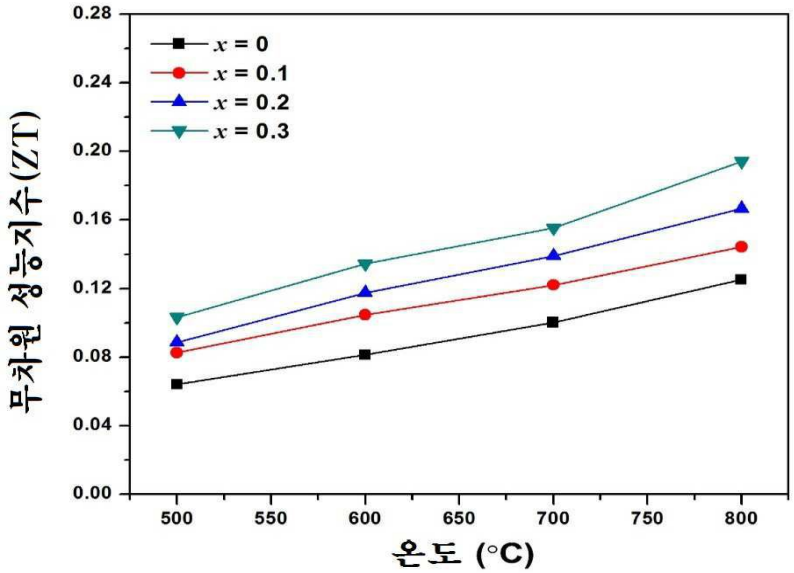
도면25


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
Kel (W·m⁻¹K⁻¹)
온도 (°C)
0.32
0.28
0.24
0.20
0.16
0.12
0.08
0.04
0.00
500
550
600
650
700
750
800

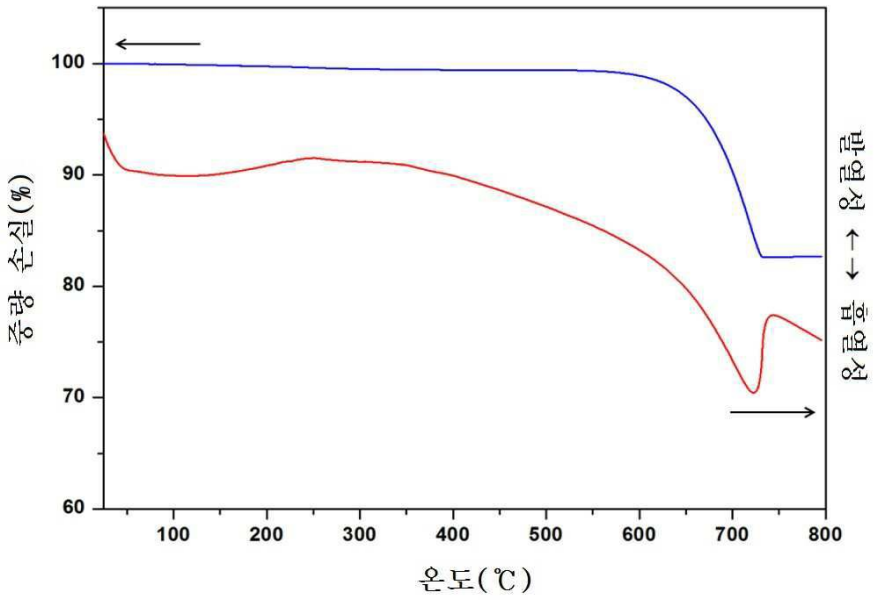
도면26


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
Kph (W·m⁻¹K⁻¹)
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
500
550
600
650
700
750
800
온도 (°C)

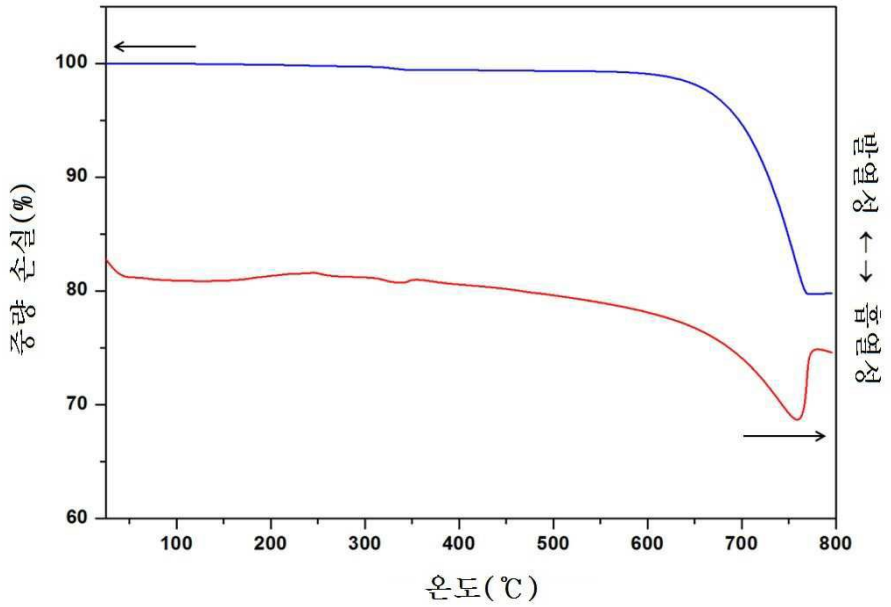
도면27


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
무차원 성능지수(ZT)
0.28
0.24
0.20
0.16
0.12
0.08
0.04
0.00
500
550
600
650
700
750
800
온도 (°C)

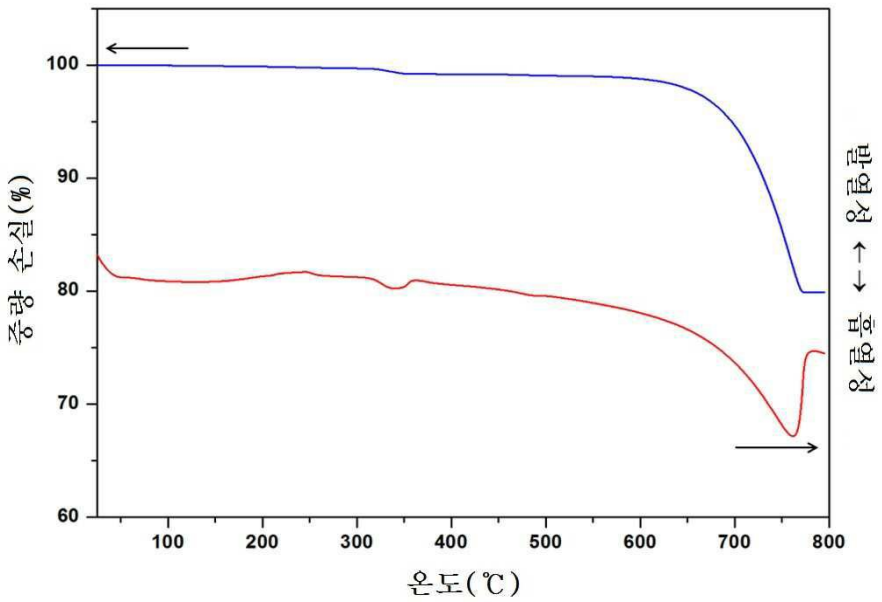
도면28


중량 손실(%)
100
90
80
70
60
100
200
300
400
500
600
700
800
온도(℃)
발열↓ ↔ 흡열↑

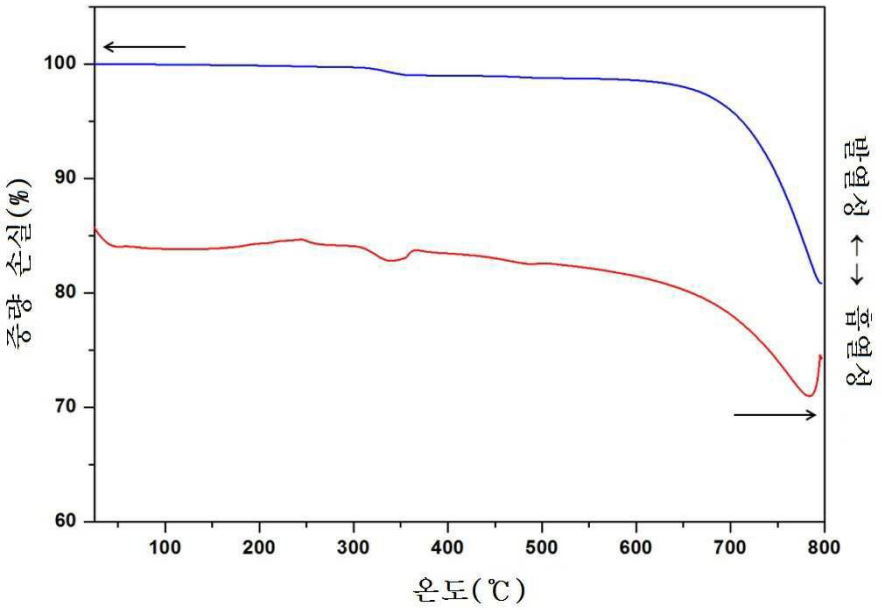
도면29


중량 손실(%)
100
90
80
70
60
100
200
300
400
500
600
700
800
온도(℃)
발열↓ ↔ 흡열↑

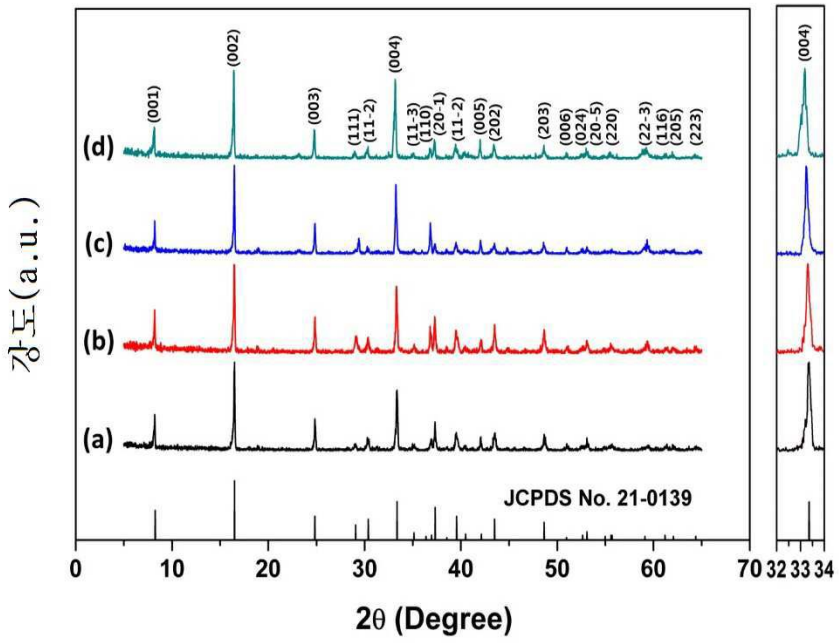
도면30


중량 손실(%)
100
90
80
70
60
100
200
300
400
500
600
700
800
온도(℃)
발열↑ ← → 흡열↓

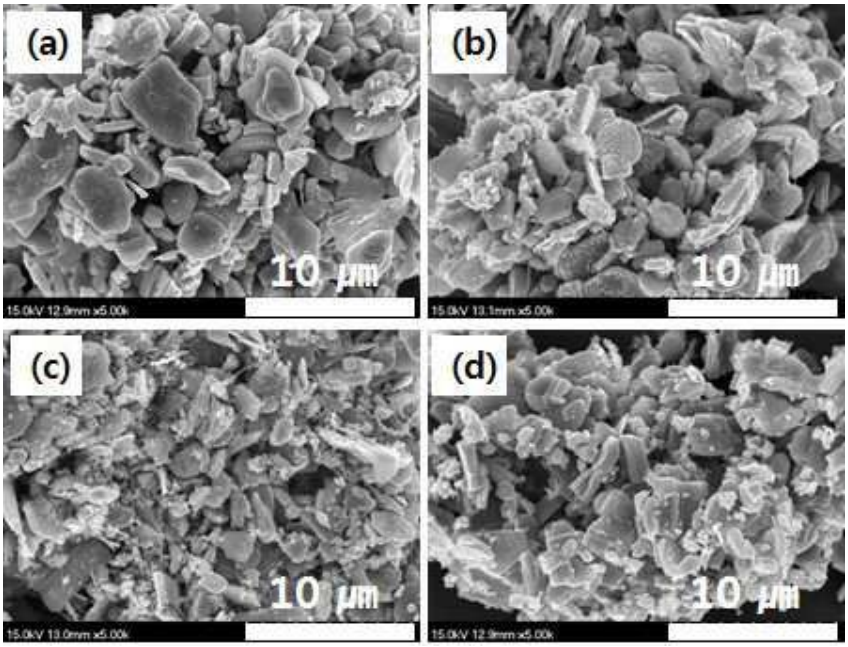
도면31


중량 손실(%)
100
90
80
70
60
100
200
300
400
500
600
700
800
온도(℃)
발열↑ ← → 흡열↓

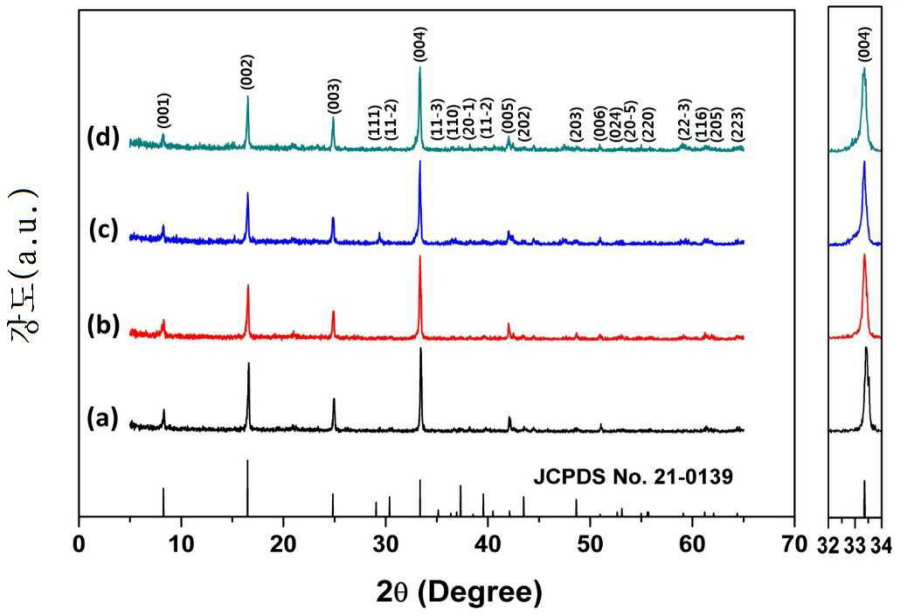
도면32


(001)
(002)
(003)
(111)
(11-2)
(004)
(11-3)
(110)
(20-1)
(11-2)
(005)
(202)
(203)
(006)
(024)
(20-5)
(220)
(22-3)
(116)
(205)
(223)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No. 21-0139
강도(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
2θ (Degree)
(004)
32
33
34

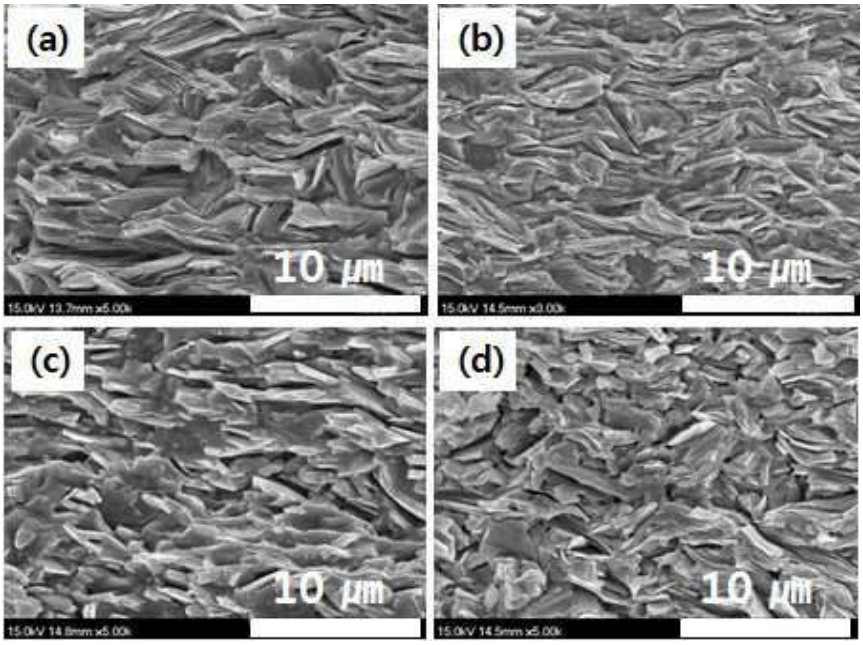
도면33


(a)
10 μm
(b)
10 μm
(c)
10 μm
(d)
10 μm

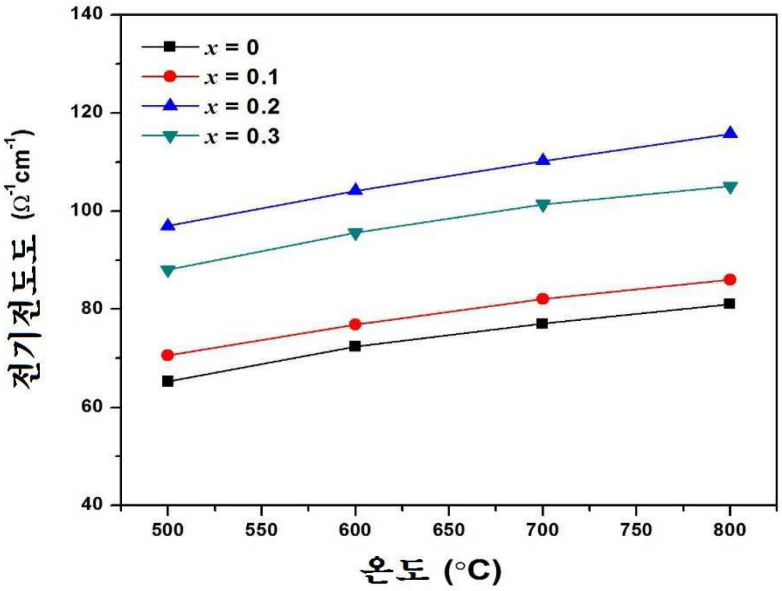
도면34


(001)
(002)
(003)
(111)
(11-2)
(004)
(11-3)
(110)
(20-1)
(11-2)
(005)
(202)
(203)
(006)
(024)
(20-5)
(220)
(22-3)
(116)
(205)
(223)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No. 21-0139
강도(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
32 33 34
2θ (Degree)

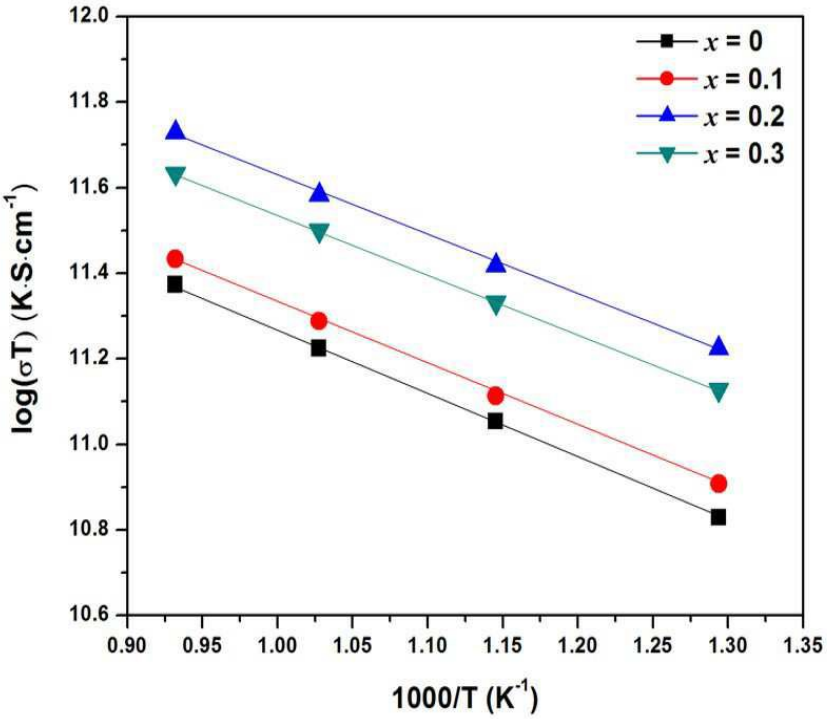
도면35


(a)
10 μm
(b)
10 μm
(c)
10 μm
(d)
10 μm

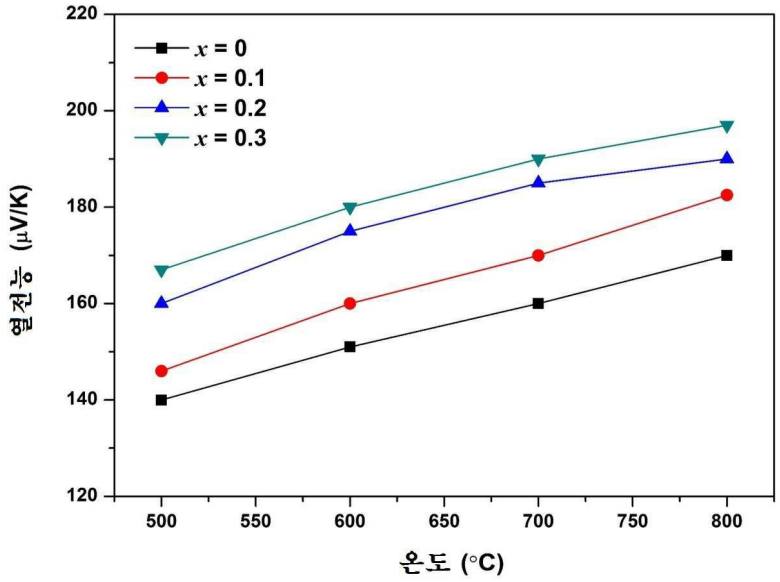
도면36


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
전기전도도 (Ω-1cm-1)
온도 (°C)
140
120
100
80
60
40
500
550
600
650
700
750
800

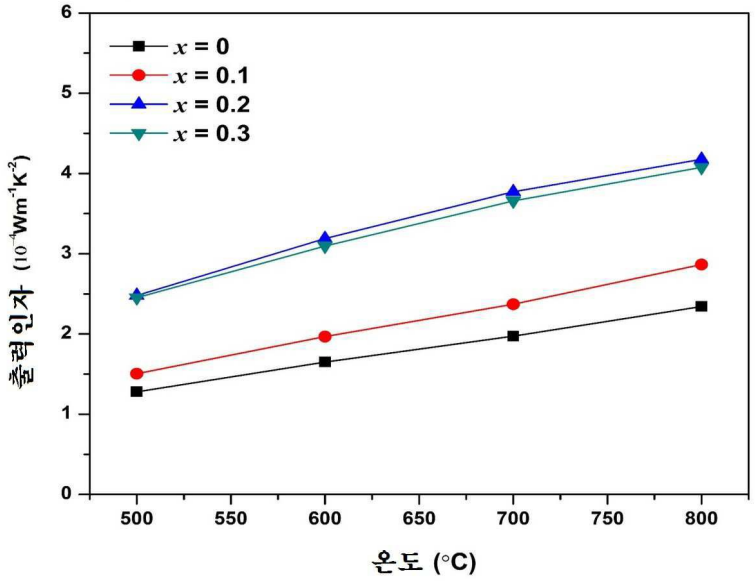
도면37


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
log(σT) (K·S·cm-1)
1000/T (K-1)
12.0
11.8
11.6
11.4
11.2
11.0
10.8
10.6
0.90
0.95
1.00
1.05
1.10
1.15
1.20
1.25
1.30
1.35

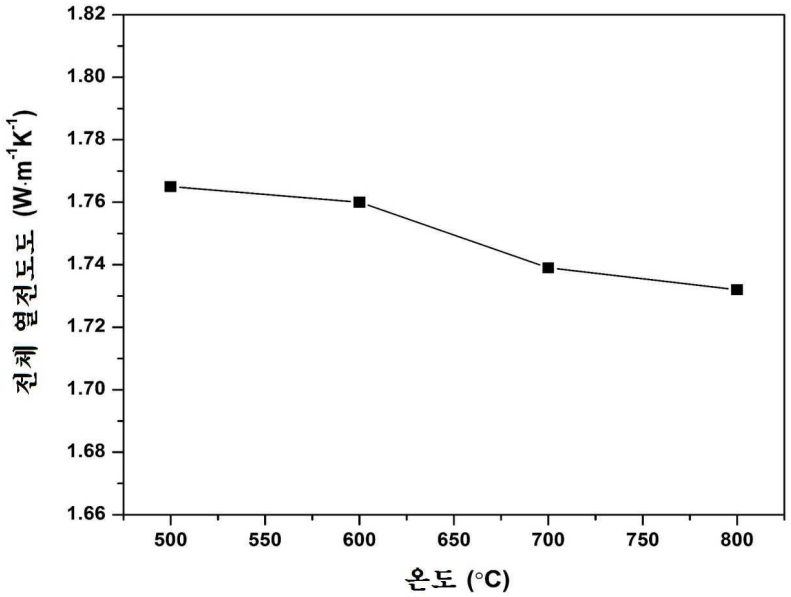
도면38


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
열전능 (μV/K)
온도 (°C)
220
200
180
160
140
120
500
550
600
650
700
750
800

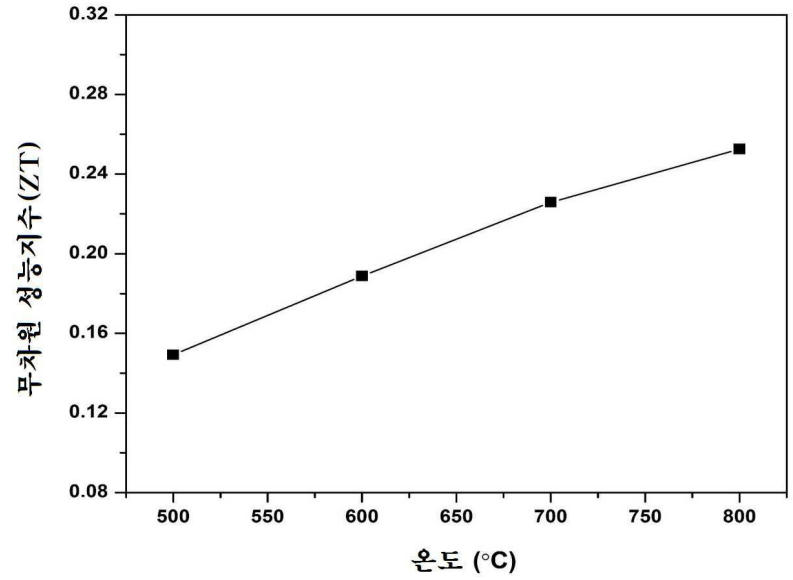
도면39


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
출력인자 (10⁻⁴Wm⁻¹K⁻²)
온도 (°C)
6
5
4
3
2
1
0
500
550
600
650
700
750
800

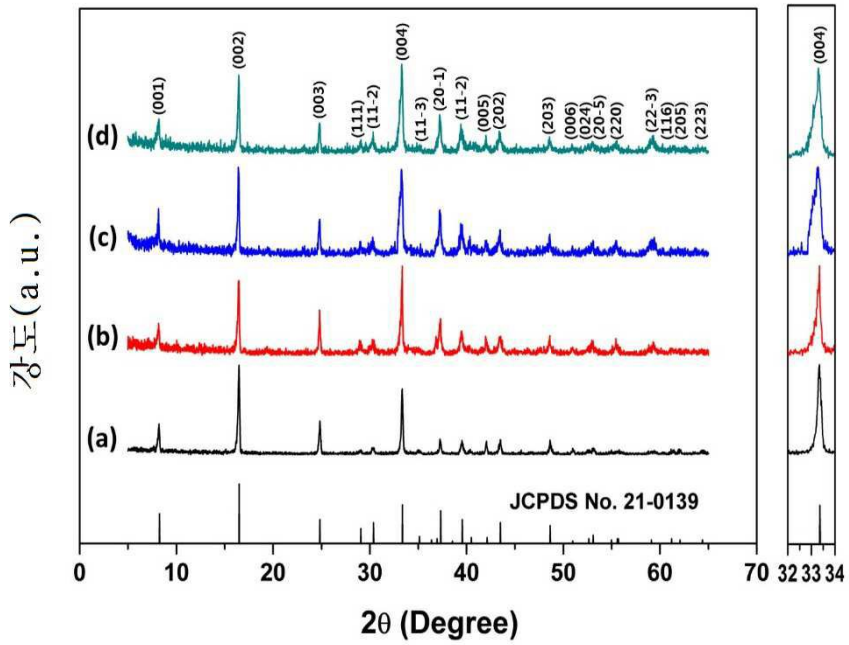
도면40


1.82
1.80
1.78
1.76
1.74
1.72
1.70
1.68
1.66
전체 열전도도 (W·m-1K-1)
500
550
600
650
700
750
800
온도 (°C)

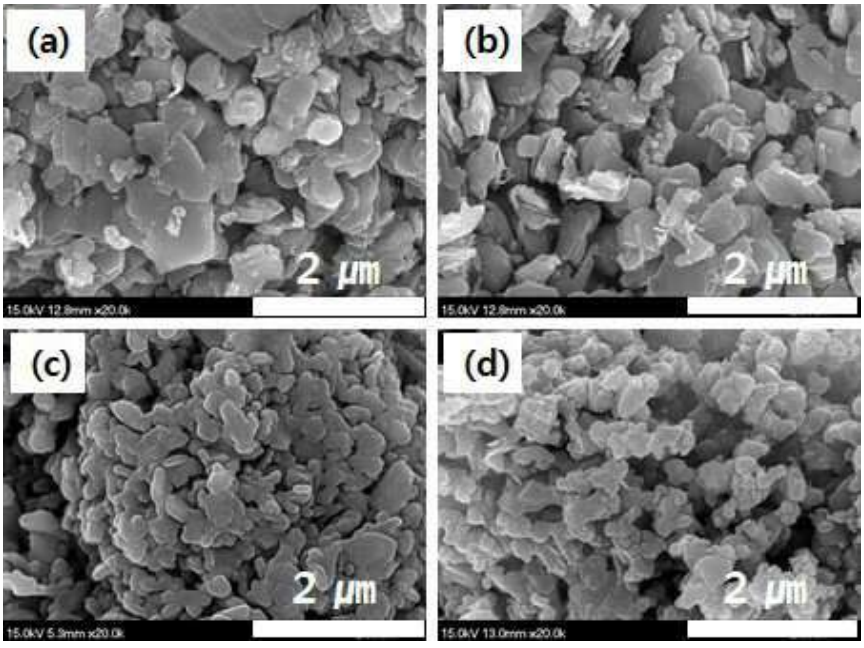
도면41


0.32
0.28
0.24
0.20
0.16
0.12
0.08
무차원 성능지수(ZT)
500
550
600
650
700
750
800
온도 (°C)

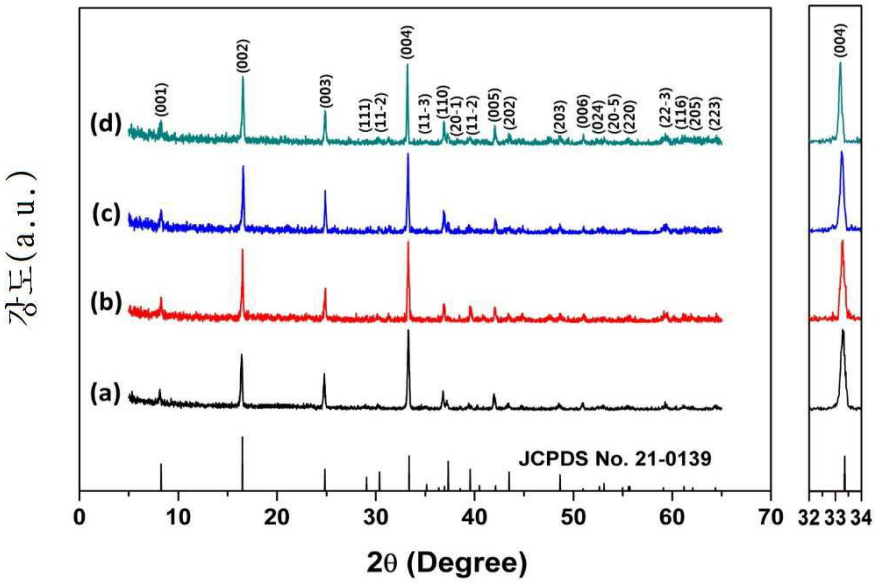
도면42


(001)
(002)
(003)
(111)
(11-2)
(004)
(11-3)
(20-1)
(11-2)
(005)
(202)
(203)
(006)
(024)
(20-5)
(220)
(22-3)
(116)
(205)
(223)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No. 21-0139
강도(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
2θ (Degree)
(004)
32
33
34

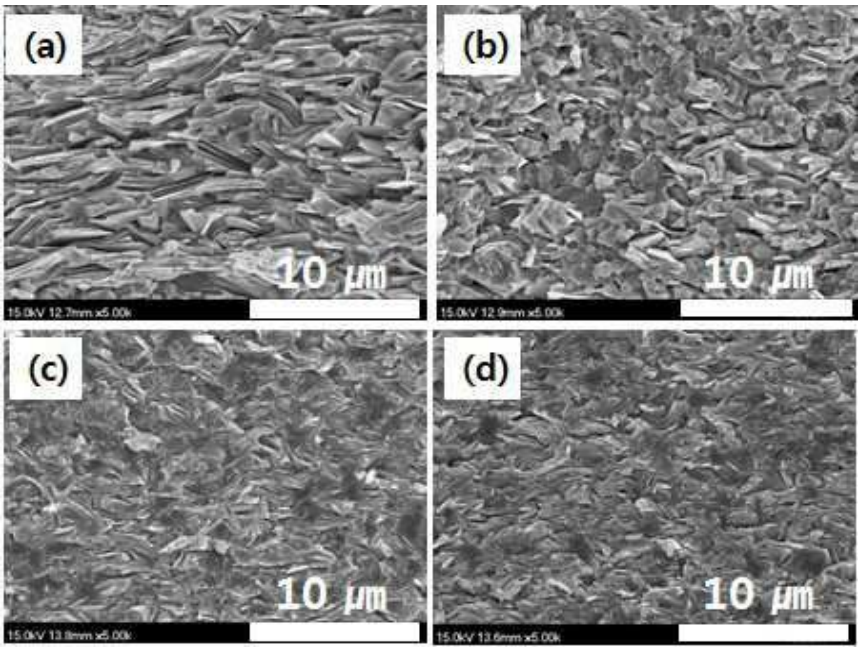
도면43


(a)
2 μm
(b)
2 μm
(c)
2 μm
(d)
2 μm

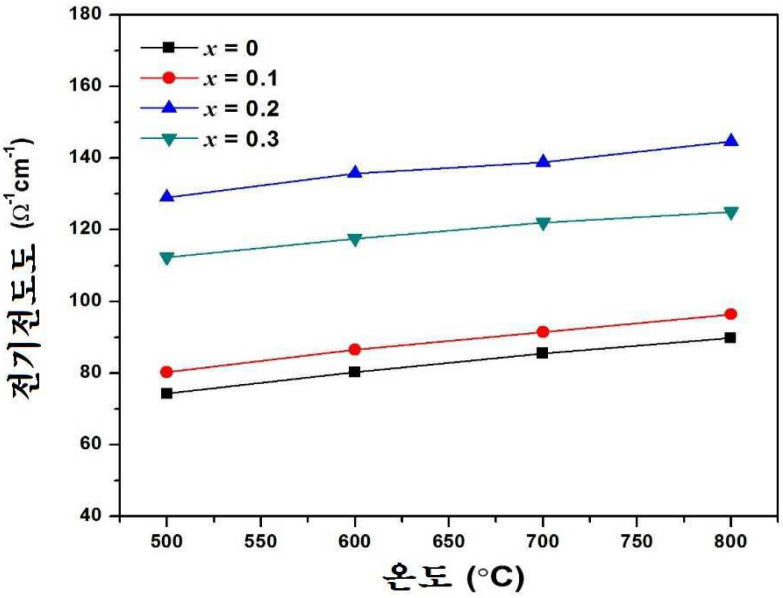
도면44


(001)
(002)
(003)
(111)
(11-2)
(004)
(11-3)
(110)
(20-1)
(11-2)
(005)
(202)
(203)
(006)
(024)
(20-5)
(220)
(22-3)
(116)
(205)
(223)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No. 21-0139
강도(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
32 33 34
2θ (Degree)

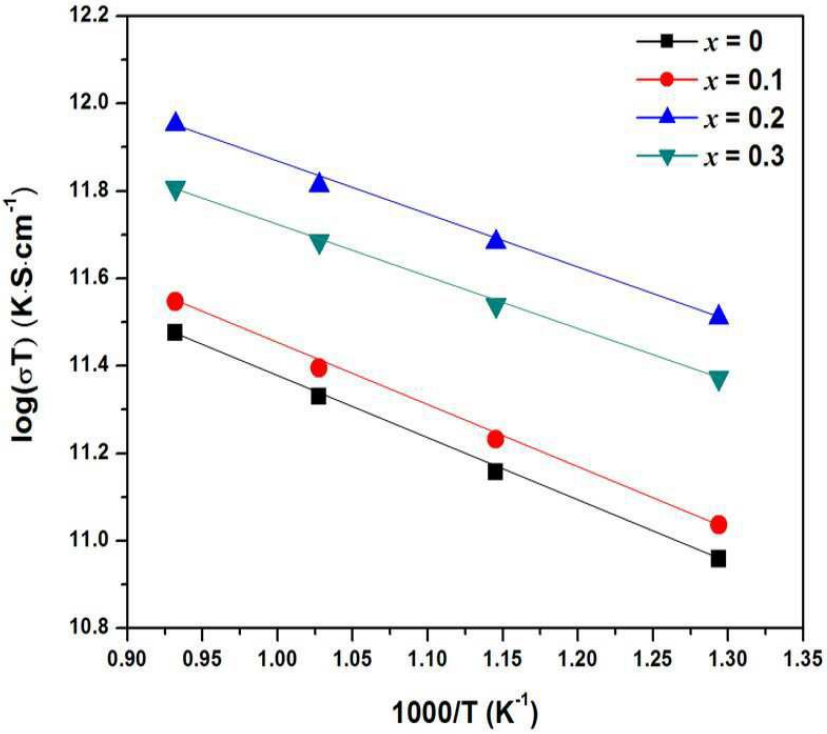
도면45


(a)
10 μm
(b)
10 μm
(c)
10 μm
(d)
10 μm

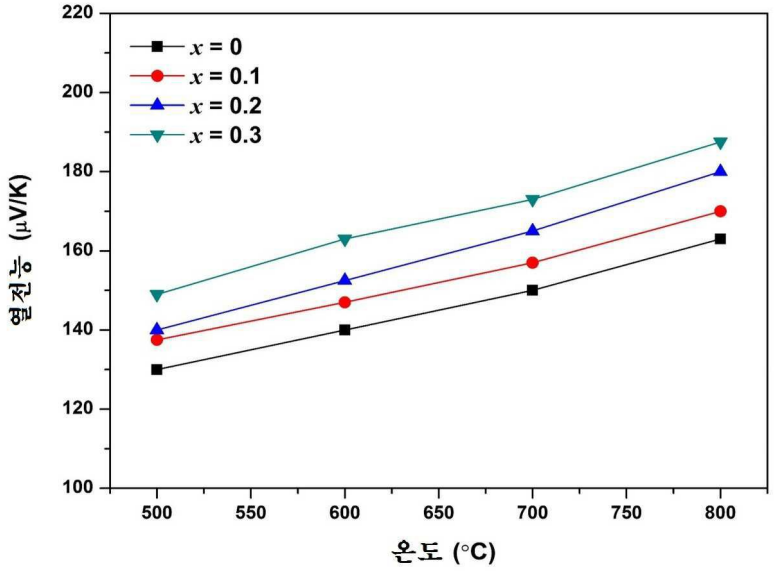
도면46


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
전기전도도 (Ω-1cm-1)
온도 (°C)
180
160
140
120
100
80
60
40
500
550
600
650
700
750
800

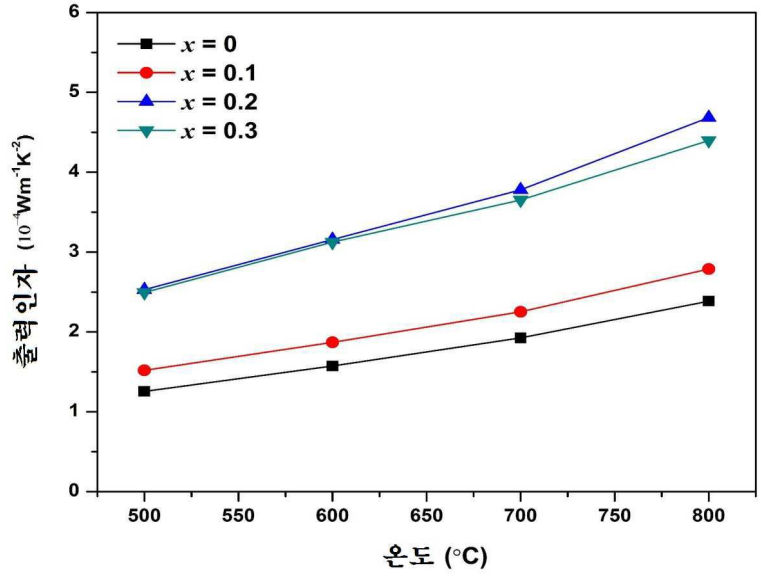
도면47


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
log(σT) (K·S·cm-1)
1000/T (K-1)
12.2
12.0
11.8
11.6
11.4
11.2
11.0
10.8
0.90
0.95
1.00
1.05
1.10
1.15
1.20
1.25
1.30
1.35

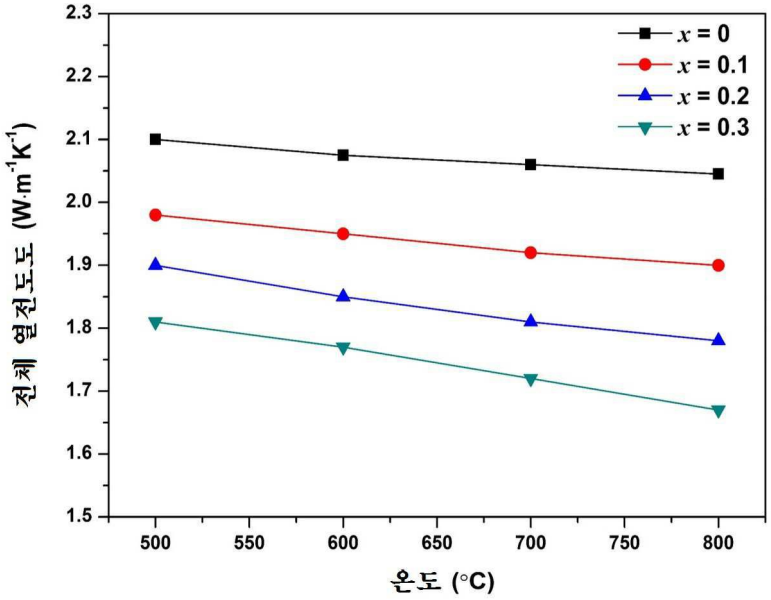
도면48


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
열전능 (μV/K)
온도 (°C)
220
200
180
160
140
120
100
500
550
600
650
700
750
800

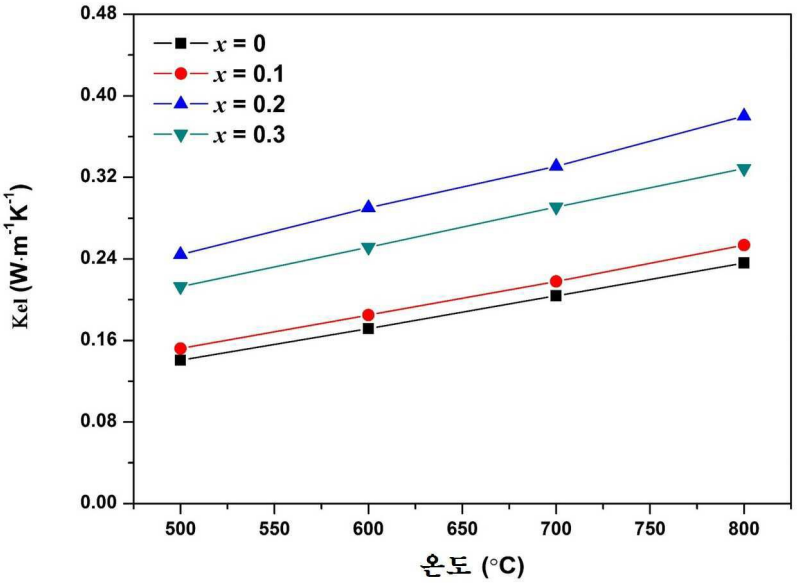
도면49


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
출력인자 (10⁻⁴Wm⁻¹K⁻²)
온도 (°C)
6
5
4
3
2
1
0
500
550
600
650
700
750
800

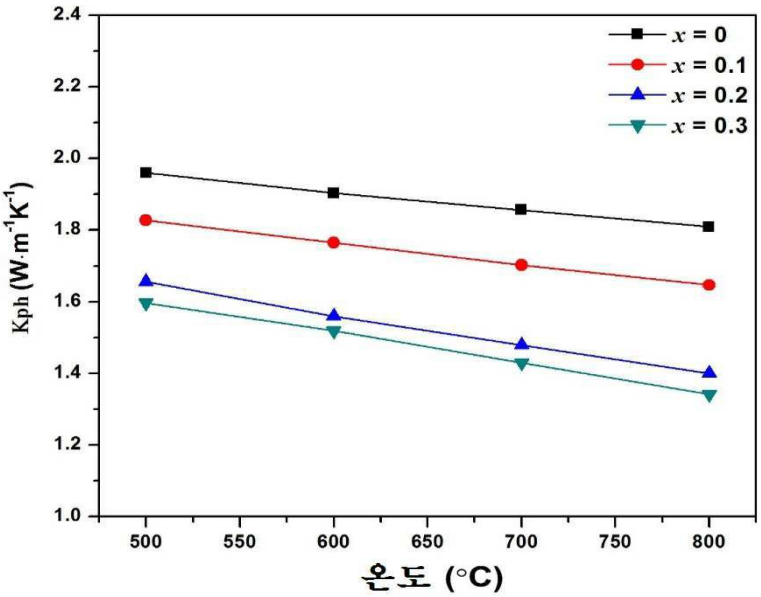
도면50


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
전체 열전도도 (W·m⁻¹K⁻¹)
온도 (°C)
2.3
2.2
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
500
550
600
650
700
750
800

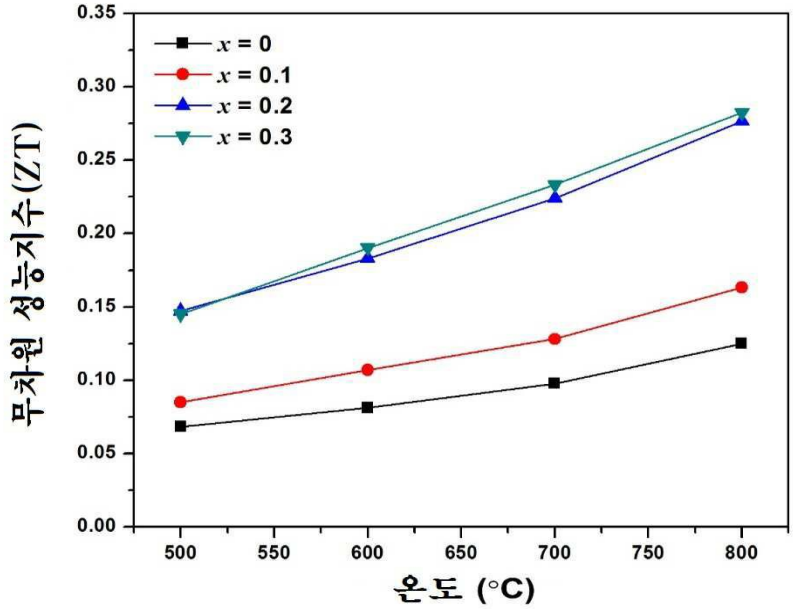
도면51


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
Kel (W·m⁻¹K⁻¹)
온도 (°C)
0.48
0.40
0.32
0.24
0.16
0.08
0.00
500
550
600
650
700
750
800

도면52


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
Kph (W·m⁻¹K⁻¹)
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
500
550
600
650
700
750
800
온도 (°C)

도면53


x = 0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.3
무차원 성능지수(ZT)
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
500
550
600
650
700
750
800
온도 (°C)