



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0118042
(43) 공개일자 2011년10월28일

(51) Int. Cl.

H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0037604

(22) 출원일자 2010년04월22일

심사청구일자 2010년04월22일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울 광진구 군자동 98 세종대학교

한국세라믹기술원

서울 금천구 가산동 233-5

(72) 발명자

박경순

서울특별시 강남구 개포동 654번지 현대2차아파트
212동 303호

남성우

인천광역시 부평구 삼산동 454-4번지 서해아파트
502동 401호

서원선

서울특별시 강남구 삼성동 17번지 롯데아파트 10
3동 703호

(74) 대리인

특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 8 항

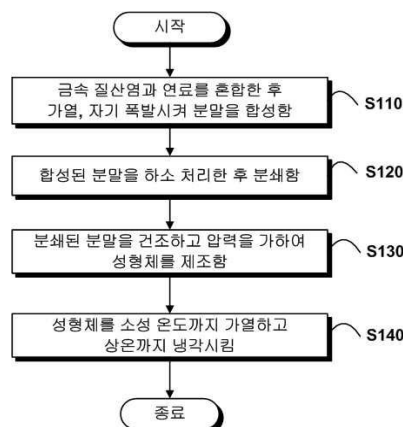
(54) 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법은, aspartic acid, glutamic acid, alanine, glycine, urea 연료로 이루어진 그룹 중에서 어느 하나의 연료와 금속 질산염을 증류수에 넣어 용액을 제조한 후, 상기 용액을 가열, 자기 폭발시켜 분말을 합성하는 단계, 상기 합성된 분말을 하소하고, 하소된 상기 분말을 분쇄하는 단계, 상기 분쇄된 분말을 건조하고 압력을 가하여 성형체를 제조하는 단계, 그리고 상기 성형체를 소성 온도까지 가열하고, 상기 소성 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각시키는 단계를 포함한다.

이와 같이 본 발명에 따르면, 용액연소법을 이용함으로써 간단한 제조 공정을 통하여 단시간에 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료 분말을 합성할 수 있으며, 합성과정에서 독성물질을 발생하지 않는다. 또한, 크기가 작고 순도가 높은 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료 분말과 열전특성이 우수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료를 획득할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M-2009-01-0005

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 차세대 열전반도체 고차 나노구조 소재기술 개발

기여율

주관기관 한국세라믹기술원

연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2013년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

aspartic acid, glutamic acid, alanine, glycine, urea 연료로 이루어진 그룹 중에서 어느 하나의 연료와 금속 질산염을 증류수에 넣어 용액을 제조한 후, 상기 용액을 가열, 자기 폭발시켜 분말을 합성하는 단계,

상기 합성된 분말을 하소하고, 하소된 상기 분말을 분쇄하는 단계,

상기 분쇄된 분말을 건조하고 압력을 가하여 성형체를 제조하는 단계, 그리고

상기 성형체를 소성 온도까지 가열하고, 상기 소성 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각시키는 단계를 포함하는 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 합성된 분말을 하소하고, 하소된 상기 분말을 분쇄시키는 단계는,

700 내지 900 °C에서 10 내지 20시간 동안 하소하고, 하소된 상기 분말을 지르코니아 bowl에 ethyl alcohol과 지르코니아 볼을 함께 넣고 분쇄시키는 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 성형체를 소성 온도까지 가열하고, 상기 소성 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각시키는 단계는,

상기 성형체를 1 내지 2 °C/min의 승온 속도로 800 내지 950 °C의 소성 온도까지 가열하고, 상기 소성 온도에서 20 내지 30시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각시키는 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 질산염은,

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 연료들 중에서 특히 바람직한 연료는 aspartic acid인 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 질산염과 연료의 혼합 비율은 0.3 내지 2.5 대 1 이며, 바람직하게는 1대 1의 혼합 비율을 가지는 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속 질산염과 연료의 혼합 시에 구리 질산염, 비스무스 질산염 및 유토포염 질산염 중 적어도 하나를 더

추가하여 혼합하는 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법.

청구항 8

상기 제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 방법으로 제조된 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 용액연소법을 이용하여 입자가 작고 순도가 높은 고품질 분말을 합성한 후 이 분말을 이용하여 열전특성이 우수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전 세계는 기후 변화로 상징되는 환경 위기와 고유가로 대표되는 자원 위기에 동시에 직면해 있다. 특히 기후 변화 문제는 연이은 기상재해를 유발하는 것은 물론 생태계 질서를 근본적으로 뒤흔들며 인류의 생존을 위협하고 있다. 영국 석유화학 전문회사인 BP의 2009년 세계 에너지 통계에 따르면, 세계 원유 매장량은 캐나다 오일샌드를 제외하고 1조 2,580억 배럴로 42년간 수요에 대응할 수 있으며, 천연가스는 60년 분량, 석탄은 120년 분량이 매장된 것으로 확인되었다. 이러한 한정된 자원과 환경 문제를 동시에 해결하기 위해 미국, 일본을 위시한 선진국은 태양열, 풍력, 지열, 연료 전지, 폐기물 에너지 등의 대체에너지 또는 청정에너지에 대한 기술 개발을 확대 추진하고 있다.

[0003] 미국의 경우 향후 10년간 청정 에너지 분야에 1,500억 달러를 투자할 계획에 있으며, 영국은 2020년까지 청정에너지 개발에 100억 파운드를 투입할 예정이다. 또한 일본도 2,000억 엔의 막대한 투자기금을 정부주도로 조성하고 있다. 우리나라도 최근 “저탄소 녹색성장”의 비전을 제시하며, 향후 5년 동안 3조원을 투자할 것을 발표한 바 있다. 하지만 우리나라의 대체 에너지 분야에 대한 기술개발 투자는 대략 미국의 1/52, 일본의 1/28 수준이다. 풍력, 지열, 태양열 등은 기후 및 입지 조건의 제약을 받으며, 초기 투자비와 발전단가가 높은 단점이 있다. 또한 원자로, 소각로, 자동차, 각종 공장의 플랜트 등에서 발생하는 폐에너지의 경우, 카르노(Carnot) 사이클에 의한 제약 및 변환, 수송 과정에서의 손실에 의해 투입한 에너지의 약 2/3가량이 폐열로 버려지고 있는 실정이다. 이와 같이 버려지는 폐열을 회수해 사용가능한 에너지원으로 전환함으로써 유효 이용 가능케 하는 것이 열전 발전(Thermoelectric Generation, TEG)이다.

[0004] 한편 열전재료 분말의 합성 방법으로는 주로 고상법이 사용되고 있다. 고상법을 이용하는 경우, 열전재료 분말의 대량생산이 용이하다는 장점이 있지만, 균일한 분말의 합성이 어렵고 소성체의 결정립이 크고 고온에서 장시간 소결을 해야 한다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 용액연소법을 이용하여 미세하고 순도가 높은 고품질 분말을 합성한 후 이 분말을 이용하여 열전특성이 우수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 이러한 기술적 과제를 이루기 위한 본 발명의 한 실시예에 따른 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법은, aspartic acid, glutamic acid, alanine, glycine, urea 연료로 이루어진 그룹 중에서 어느 하나의 연료와 금속 질산염을 증류수에 넣어 용액을 제조한 후, 상기 용액을 가열, 자기 폭발시켜 분말을 합성하는 단계, 상기 합성된 분말을 하소하고, 하소된 상기 분말을 분쇄하는 단계, 상기 분쇄된 분말을 건조하고 압력을 가하여 성형체를 제조하는 단계, 그리고 상기 성형체를 소성 온도까지 가열하고, 상기 소성 온도에서 일정 시간

동안 유지한 후 상온까지 냉각시키는 단계를 포함한다.

- [0007] 상기 합성된 분말을 하소하고, 하소된 상기 분말을 분쇄시키는 단계는, 700 내지 900 °C에서 10 내지 20시간 동안 하소하고, 하소된 상기 분말을 지르코니아 bowl에 ethyl alcohol과 지르코니아 볼을 함께 넣고 분쇄할 수 있다.
- [0008] 상기 성형체를 소성 온도까지 가열하고, 상기 소성 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각시키는 단계는, 상기 성형체를 1 내지 2 °C/min의 승온 속도로 800 내지 950 °C의 소성 온도까지 가열하고, 상기 소성 온도에서 20 내지 30 시간 동안 유지한 후 상온까지 냉각시킬 수 있다.
- [0009] 상기 금속 질산염은, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 연료들 중에서 특히 바람직한 연료는 aspartic acid일 수 있다.
- [0011] 상기 금속 질산염과 연료의 혼합 비율은 0.3 내지 2.5 대 1 이며, 바람직하게는 1대 1의 혼합 비율을 가질 수 있다.
- [0012] 상기 금속 질산염과 연료의 혼합 시에 구리 질산염, 비스무스(Bi) 질산염 및 유로피움(Eu) 질산염 중 적어도 하나를 더 추가하여 혼합할 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 이와 같이 본 발명에 따르면, 용액연소법을 이용함으로써 간단한 제조 공정을 통하여 단시간에 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전 재료를 합성할 수 있으며, 합성과정에서 독성물질을 발생하지 않는다. 또한, 제조한 고품질 합성분말을 이용하여 열전특성이 우수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법을 나타내기 위한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 합성분말의 투과전자현미경 관찰도이다.
- 도 3a 내지 도 3e는 대기분위기 하에 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 합성분말을 가열하여 얻은 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 합성분말의 TGA/DSC 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 850 °C에서 소성한 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 X-ray 회절 패턴 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 연료별 압축방향에 수직한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체 파단면의 SEM 관찰 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 전기전도도를 나타내는 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 전기전도도와 온도의 관계를 나타내는 Arrhenius plot이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 열전능을 나타내는 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 출력인자를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

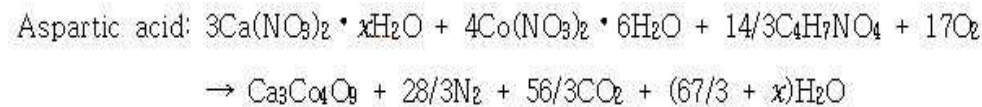
- [0015] 그러면 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다.
- [0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 용액연소법을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다. 본 발명의 실시예에 따르면 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료를 제조하기 위해서 산화제에 해당하는 금속 질산염과 환

원제에 해당하는 연료를 혼합한다. 금속 질산염으로는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 분말을 포함한다. 그리고, 이들 금속 질산염에 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 분말을 추가하여 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 열전재료를 제조할 수 있다. 또한 연료는 aspartic acid($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$), glutamic acid($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$), alanine($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$), glycine($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), urea(NH_2CONH_2) 중에서 하나를 사용한다.

[0017]

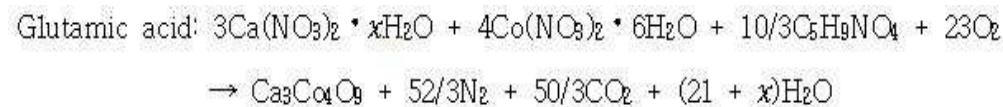
다음의 화학식 1 내지 화학식 5는 금속 질산염과 사용 연료의 반응 메커니즘을 나타낸다. 즉, 화학식 1 내지 화학식 5는 산화제의 금속 질산염으로 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 분말을 이용하고, 환원제의 연료로는 aspartic acid($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$), glutamic acid($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$), alanine($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$), glycine($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), urea(NH_2CONH_2)의 사용 시 연료별 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 분말의 생성 과정을 나타낸다.

화학식 1



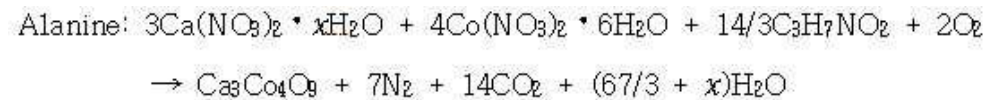
[0018]

화학식 2



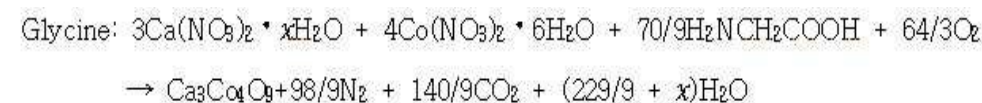
[0019]

화학식 3



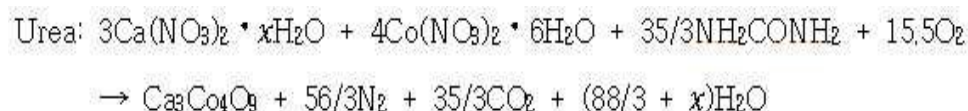
[0020]

화학식 4



[0021]

화학식 5



[0022]

[0023]

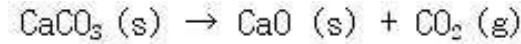
화학식 1 내지 화학식 5에 나타난 조성에 맞게 칭량한 상기 금속 질산염과 연료를 증류수에 넣어 용액을 제조한 후, 제조된 용액을 가열, 자기 폭발시켜 분말을 합성한다(S110). 여기서, 금속 질산염과 연료를 증류수에 넣고 hot plate를 이용해 300 °C 이하의 온도에서 가열, 자기 폭발시켜 분말을 합성한다. 또한 금속 질산염과 연료의 혼합 비율은 0.3 내지 2.5 대 1이며, 바람직하게는 1대 1의 혼합 비율이 적당하다. 용해 과정에서 열에 의

해 수분이 거의 증발되면 큰 점성을 가지는 전구체가 순간적으로 자기 폭발하여 고온(1000~2000 ℃)이 되며, 이와 같은 자기폭발로 미세하고, 균일한 조성을 가지는 분말이 합성된다.

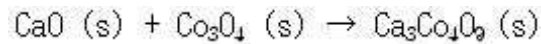
- [0024] 그 후 합성된 분말을 700 내지 900 ℃에서 10 내지 20시간 동안 하소하고, 하소된 분말을 지르코니아 bowl에 ethyl alcohol과 지르코니아 볼을 함께 넣고 3내지 5시간 동안 planetary mill로 분쇄한다(S120). 그 다음 분쇄된 분말을 60 ℃의 건조기에서 10 내지 20시간 동안 건조하고, 건조된 분말을 100 mesh에서 체거름하여 조립화한다. 그리고 조립화된 분말을 직경 20 mm의 몰드에 넣고 냉간가압성형기로 80 내지 120 MPa의 압력을 가하여 미세구조와 결정구조 분석용 성형체를 제조한다(S130). 또한 $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$ 의 크기를 가지는 열전특성 측정용 사각 bar형 성형체 시편을 제조한다. 그리고 성형체를 알루미늄 기판 위에 놓고 소성로에서 1 내지 2 ℃/min의 승온 속도로 800 내지 950 ℃의 소성 온도까지 가열하고, 이 온도에서 20 내지 30시간 동안 유지한 후 상온까지 로냉하여 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료를 제조한다(S140).
- [0025] 이와 같이 본 발명의 실시예에 따른 용액연소법에 따르면 산화제(금속 질산염)와 환원제(연료)를 혼합한 전구체 용액에 300 ℃ 이하의 온도에서 열을 가하면 산화·환원 반응에 의한 발열반응에 의해 순간적으로 폭발하여 (1000~2000 ℃) 미세한 분말을 얻을 수 있다.
- [0026] 연소반응에 영향을 주는 최대 변수로는 연료의 종류 및 산화제와 연료의 비 이다. 연료는 연소반응이 안정하게 일어나며, 합성 시 독성물질의 배출이 없어야 한다. 산화제와 연료의 비는 합성된 분말의 형상과 조성에 큰 영향을 미친다. 즉, 연료의 양이 많거나 적을 경우 연소반응이 불안정하며, 일반적으로 산화제와 연료의 비가 같을 때(=1:1), 반응 시 발열량이 크고 연소반응이 잘 일어나서, 고품질 분말을 얻을 수 있다. 이것은 연소 시 반응열로 고온이 되어 분말이 효과적으로 합성되었기 때문이다.
- [0027] 이하에서는 연료별 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 합성분말 및 소성체의 특성을 분석함으로써, 최적의 용액연소용 연료를 도출하도록 한다. 도 2 내지 도 9를 통하여 두 종류의 금속 질산염($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)에 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 추가하여 제조된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 열전재료를 이용하여 연료별 합성분말 및 소성체의 특성을 분석한다.
- [0028] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 합성분말의 투과전자현미경 관찰도이다. 즉, 도 2의 (a),(b),(c),(d),(e)는 각각 aspartic acid, alanine, glutamic acid, glycine, urea의 연료를 이용하여 합성한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 분말에 관한 관찰도이다.
- [0029] 도 2에서 나타낸 것과 같이 합성한 분말들은 다결정이며 구형의 형상을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 도 2의 (a),(b),(c),(d),(e)에 나타낸 바와 같이, aspartic acid, alanine, glutamic acid, glycine, urea의 연료를 이용하여 합성한 분말의 평균 크기는 각각 21 nm, 23 nm, 25 nm, 32 nm, 38 nm이었다. 따라서 도 1에서 설명한 용액연소 공정을 이용하여 나노 크기를 가지는 구형의 고품질 분말을 성공적으로 합성할 수 있다.
- [0030] 이하에서는 도 3a 내지 도 3e를 통하여 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 합성분말의 열분석 결과를 설명한다. 도 3a 내지 도 3e는 대기분위기 하에 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 합성분말을 가열하여 얻은 연료별 합성분말의 TGA/DSC 결과를 나타낸 도면이다.
- [0031] 여기서, 열중량 분석법(Thermogravimetric analysis, TGA)은 온도변화에 따른 시료의 무게변화를 측정하여 분말의 열적거동을 분석하는 방법이다. TGA에 의한 온도-무게 변화량의 곡선은 시료의 열적거동과 열 안정성(thermal stability)의 이해를 가능하게 한다.
- [0032] 시차 주사 열량 측정법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)은 측정 물질 및 기준 물질의 온도를 조절된 프로그램에 따라 변화시키면서 측정 물질의 기준 물질에 대한 에너지 입력차(ΔH)를 온도의 함수로 측정하는 방법이다.
- [0033] 즉, 도 3a 내지 도 3e는 aspartic acid, alanine, glutamic acid, glycine, urea를 이용하여 각각 합성한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 분말의 TGA/DSC 결과를 보여주고 있다.
- [0034] 도 3a 내지 도 3e에서 보는 것처럼, aspartic acid, alanine, glutamic acid, glycine, urea를 이용하여 합성한 분말들은 TGA 곡선에서 각각 421 ℃, 400 ℃, 414 ℃, 453 ℃, 209 ℃ 정도의 온도에서 경미한 중량감소가 일어난다. 이것은 사용연료의 혼합 과정에서 흡착되어 있던 수분이나, 불완전 연소된 연료의 분해물과 같은 유기물들의 휘발로 인하여 나타나는 결과이다. 또한, 각각 530 내지 660 ℃, 523 내지 667 ℃, 538 내지 657 ℃,

501 내지 667 ℃, 361 내지 522 ℃의 온도에서의 큰 중량 감소가 발생하는데, 이는 화학식 6 및 화학식 7에서 나타내는 바와 같이 CaCO_3 가 CaO 와 CO_2 로 분해되고, 분해된 CaO 와 Co_3O_4 가 고상반응을 일으키기 때문이다. 아래의 화학식 6 및 화학식 7은 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 상 형성과정을 나타낸다.

화학식 6



화학식 7



그리고, 860 내지 1020 ℃에서의 중량감소 및 흡열반응은 이 온도 구간에서 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 상이 분해되기 때문이다.

이하에서는 도 4를 통하여 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 결정구조에 대하여 설명한다. 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 850 ℃에서 소성한 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 X-ray 회절 패턴 결과를 나타내는 도면이다. 즉, 도 4는 각각 aspartic acid, alanine, glutamic acid, glycine, urea 연료를 사용하여 제조한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 시편의 X-ray 회절 패턴 결과를 나타낸다.

여기서, $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 주요상은 $a=4.8376\text{\AA}$, $c=10.833\text{\AA}$ ($\beta=98.06^\circ$), $b_1=4.5565\text{\AA}$, $b_2=2.8189\text{\AA}$ 의 격자상수를 가지고 있으며, 두 개의 monoclinic subsystem으로 구성되어 있다. 이 주요상 이외에, hexagonal 구조의 CaCO_3 ($a=7.148\text{\AA}$, $c=16.949\text{\AA}$) 상과 cubic 구조의 Co_3O_4 ($a=8.083\text{\AA}$) 상이 소량 존재하였다. 첨가한 Cu 질산염 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)의 대부분은 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 에 고용되어 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 고용체를 형성하며, 고용체를 형성하지 못한 것은 monoclinic 구조의 CaCuO_2 ($a=5.415\text{\AA}$, $b=10.70\text{\AA}$, $c=3.150\text{\AA}$) 상으로 존재하였다. 도 4에 나타난 결과를 통하여 상기 5개의 연료를 이용하여 제조한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 시편의 결정구조를 알 수 있으며, 연료의 종류에 상관없이 제조한 시편의 결정구조는 동일함을 알 수 있다.

이하에서는 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 미세구조에 대하여 설명한다. 아르키메데스 원리를 이용하여 측정된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 상대밀도를 다음의 표 1에 나타내었으며, 여기서 소성체의 상대밀도는 76.4 내지 83.2%의 범위에 해당하였다.

표 1

Samples		Relative density (%)
$\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$	Aspartic acid	76.4
	Alanine	82.7
	Glutamic acid	76.6
	Glycine	80.2
	Urea	83.2

여기서, 연료의 작용기와 착화합물을 이루는 산화물(금속 질화물)이 반응할 때 가장 큰 반응열을 내기 때문에, 연료별 소성체의 상대밀도 차이는 합성 시 반응열 차이에 의한 합성분말의 크기 차이 때문이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 연료별 압축방향에 수직한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체 파단면의 SEM 촬상 도면이다.

즉, 도 5의 (a) 내지 (e)는 각각 aspartic acid, alanine, glutamic acid, glycine, urea 연료를 이용하여 제조한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체 파단면의 SEM 사진을 보여주고 있다. 도 5에서 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 결정립은 대부분 판상을 보였으며, 종래에 고상법으로 합성한 분말을 이용하여 제조한 소성체의 결정립에 비해 작은 크기를 보이는데 이것은 용액연소법을 이용하여 미세한 분말을 합성하였기 때문이다.

[0044] 이하에서는 도 6 내지 도 9를 통하여 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 열전특성을 설명한다.

[0045] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 전기전도도(σ)를 나타내는 도면이다. 즉, aspartic acid, alanine, glutamic acid, glycine, urea 연료를 사용하여 제조한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 전기전도도를 각각 보여주는 결과이다.

[0046] 도 6과 같이, 모든 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체는 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 반도체 거동(semiconducting behavior)을 나타내었다. 그리고, 연료의 종류에 따른 전기전도도 값은 큰 차이를 보이지는 않았지만, urea를 이용하여 합성한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체가 가장 큰 전기전도도를 나타냈으며, aspartic acid를 이용하여 제조한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체가 가장 작은 전기전도도를 나타냈다. 이것은 소결체의 밀도가 전기전도도에 큰 영향을 미치고 있음을 의미한다.

[0047] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 전기전도도와 온도의 관계를 나타내는 Arrhenius plot이다. 도 7을 통하여 산출한 활성화 에너지는 0.2 내지 0.24 eV 범위에 있으며, 그 결과는 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 이 polaron hopping 전도 기구를 가지고 있음을 의미한다. Polaron hopping 전도 기구에 의하면 전기전도도는 아래의 수학적 식 1과 같이 나타낼 수 있다.

수학적 식 1

$$\sigma = nea^2 \left(\frac{A}{T} \right) \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right)$$

[0048]

[0049] 여기서, n , e , a , A , T , E_a 및 k 는 각각 운반자의 농도, 운반자의 전하, 호핑(hopping)의 거리(intersite distance), 운반자 산란 기구와 관련된 상수, 절대온도, 호핑의 활성화 에너지 및 볼츠만 상수이다.

[0050] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 열전능(Seebeck Coefficient, α)을 나타내는 도면이다. 즉, aspartic acid, alanine, glutamic acid, glycine, urea를 연료로 한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 열전능을 각각 측정한 결과이다.

[0051] 여기서, 열전능이란 열전반도체 양단간에 일정 온도차를 유지하면, 전자의 이동으로 인하여 접점간에 전위차(전압)가 생겨 전기가 발생하는 현상을 의미한다. 열전능은 온도 의존성을 갖는 재료 고유의 물성으로서 전자의 에너지 준위와 밀접한 관련이 있으며, 전하의 농도(carrier concentration), 유효질량(effective mass), 전하의 이동도(carrier mobility)에 의존한다.

[0052] 도 8과 같이 제조한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 열전능은 모두 양의 값을 보이고 있으며, 이것은 정공이 전하 운반체인 p형 전도를 의미한다. 또한, 모든 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 열전능은 온도가 증가함에 따라 증가한다는 것을 알 수 있다.

[0053] 전기전도도와 달리 열전능의 경우는 aspartic acid 연료를 이용하여 제조한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체가 가장 큰 열전능을 보였으며, 그 값은 800 °C에서 $420 \mu\text{VK}^{-1}$ 를 나타냄을 알 수 있다.

[0054] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 연료별 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 출력인자(power factor, $\sigma \alpha^2$)를 나타내는 도면이다. 즉, aspartic acid, alanine, glutamic acid, glycine, urea를 연료로 한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 출력인자를 각각 계산하여 얻은 결과이다. 출력인자는 도 6과 도 8에 나타낸 전기전도도와 열전능 결과를 이용하여

여 얻을 수 있다. 도 9에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 출력인자의 값은 증가하였다. 최대 출력인자의 값은 aspartic acid를 이용하여 제조한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체에서 나타났으며, 도 9와 같이 800 °C일때 $8.1 \times 10^{-4} \text{ WK}^{-2} \text{ m}^{-1}$ 값을 나타내었다.

[0055] 이와 같이 본 발명의 실시예에 따르면 용액연소법을 이용하여 나노 크기를 가지는 고품질 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 열전재료 분말을 합성하였으며, 제조된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체는 monoclinic 결정구조를 가지고 있으며, 결정립은 판상의 형태를 가지는 것을 알 수 있다. 제조된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 소성체의 전기전도도는 측정 온도 구간에서 반도체성 거동을 보였으며, urea연료를 사용한 시편이 가장 높은 전기전도도를 나타내었다. 또한 제조된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 시편의 열전능은 측정 온도 구간에서 aspartic acid 연료를 사용하여 제조한 시편이 가장 높은 값을 나타내었다. 그리고 aspartic acid 연료를 사용하여 제조한 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 시편이 가장 높은 출력인자(800 °C에서 $8.1 \times 10^{-4} \text{ WK}^{-2} \text{ m}^{-1}$)를 나타내었다.

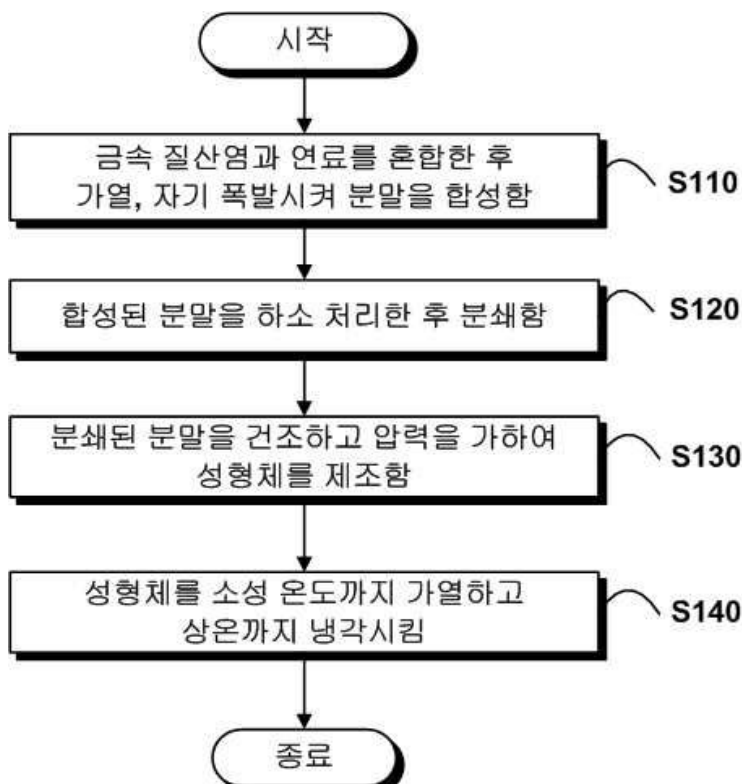
[0056] 이와 같이 본 발명의 실시예에 따르면, 용액연소법을 이용함으로써 간단한 제조 공정을 통하여 단시간에 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료 분말을 합성할 수 있으며, 합성과정에서 독성물질을 발생하지 않는다. 또한, 크기가 작고 순도가 높은 분말과 열전특성이 우수한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료를 획득할 수 있다.

[0057] 또한 본 발명의 실시예에 따르면 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계 열전재료 중에서 구리 성분이 포함된 $\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ 를 제조하여 설명하였으나, 구리 질산염 대신에 비스무스 질산염, 유로피움 질산염 등의 다른 원소의 질산염으로 대체할 수 있다.

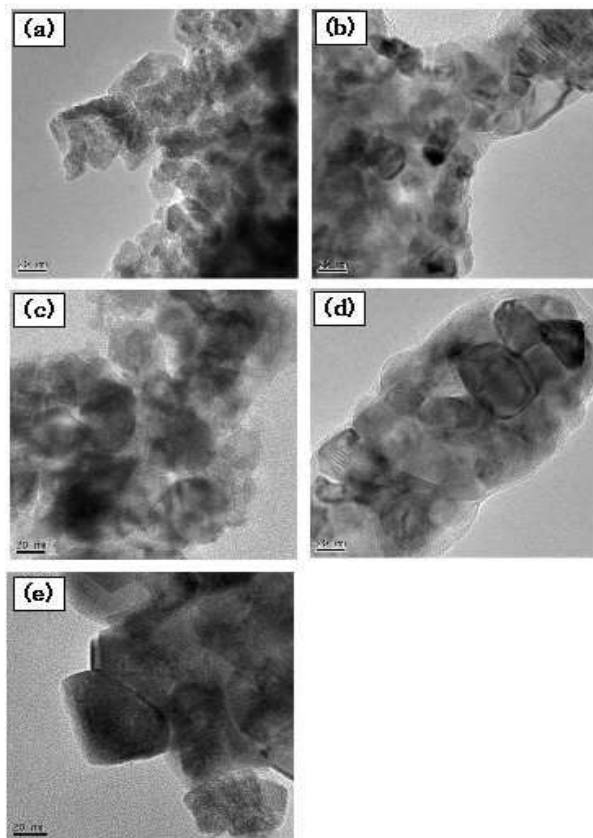
[0058] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

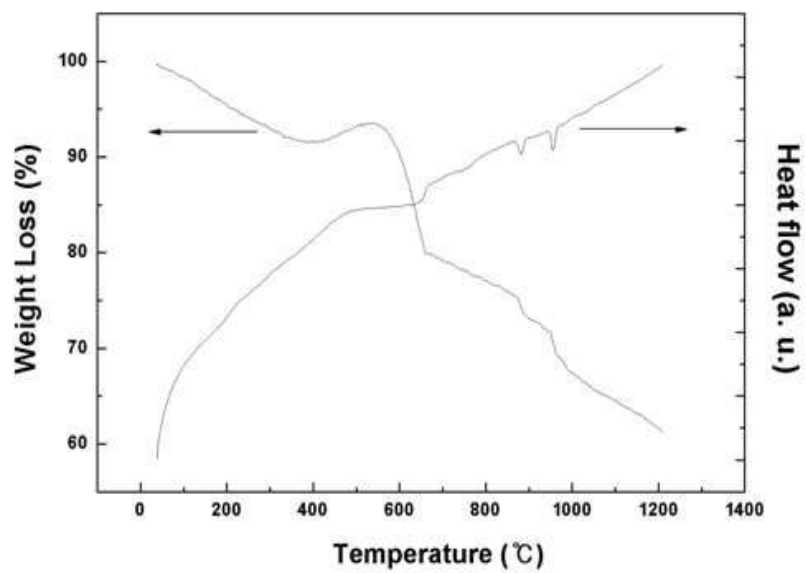
도면1



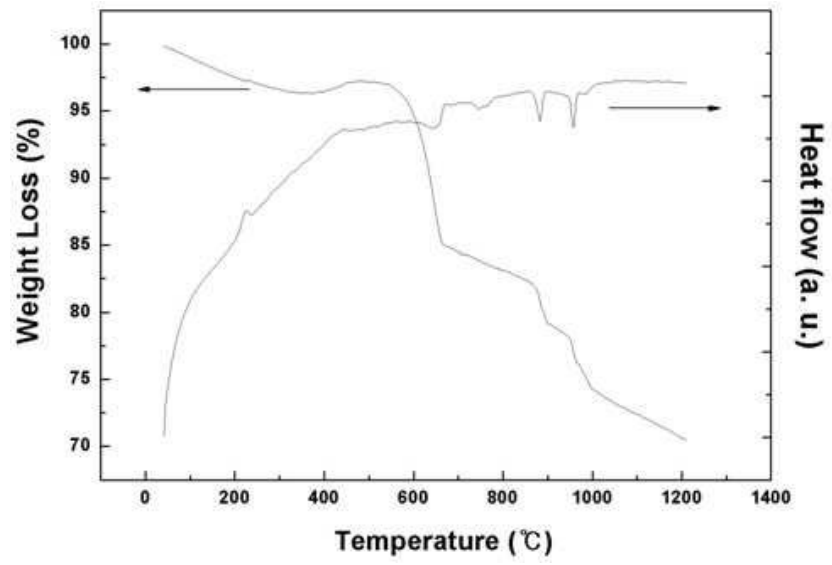
도면2



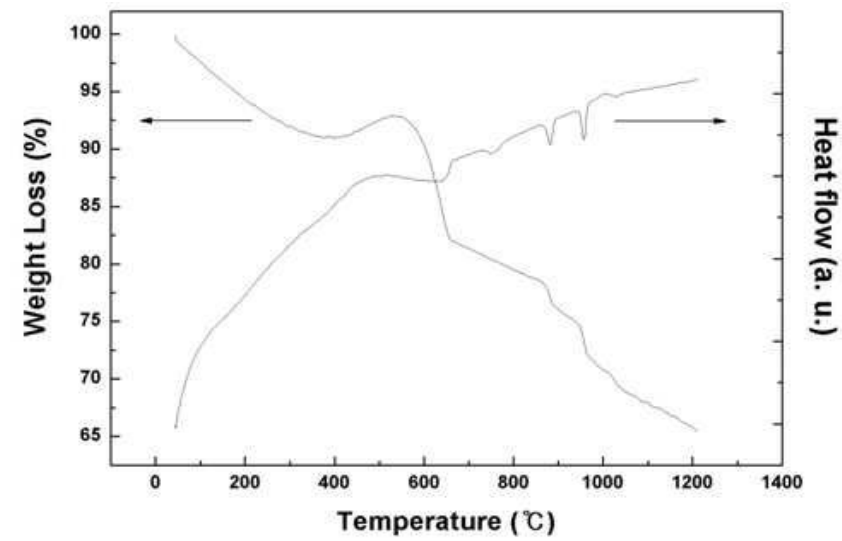
도면3a



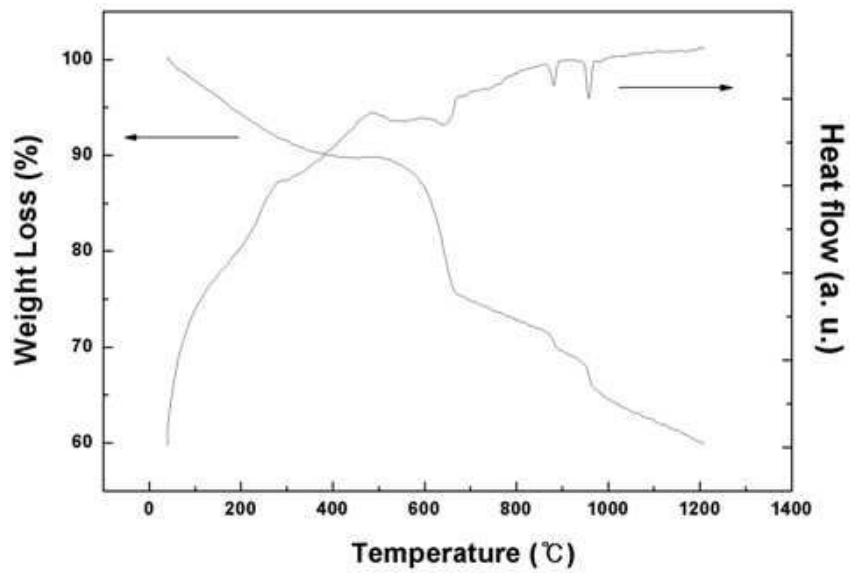
도면3b



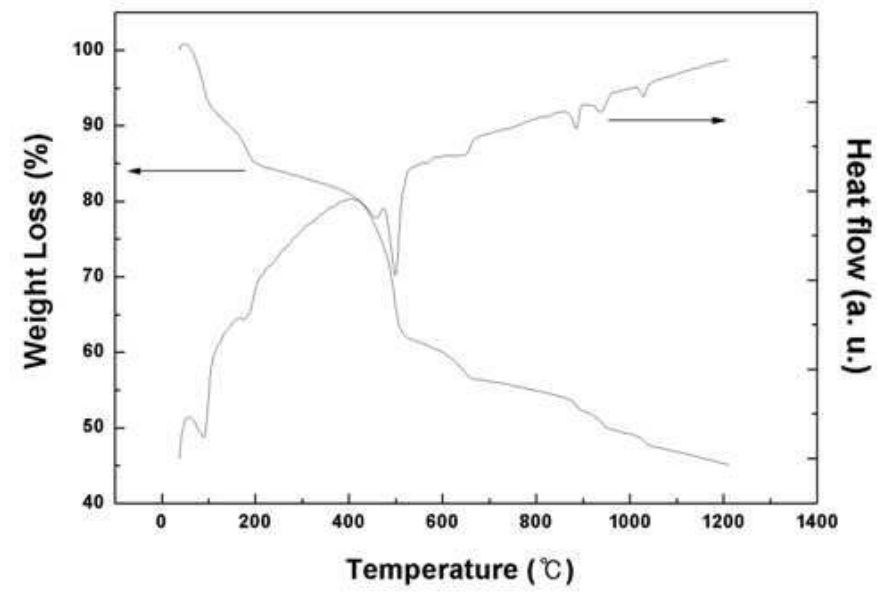
도면3c



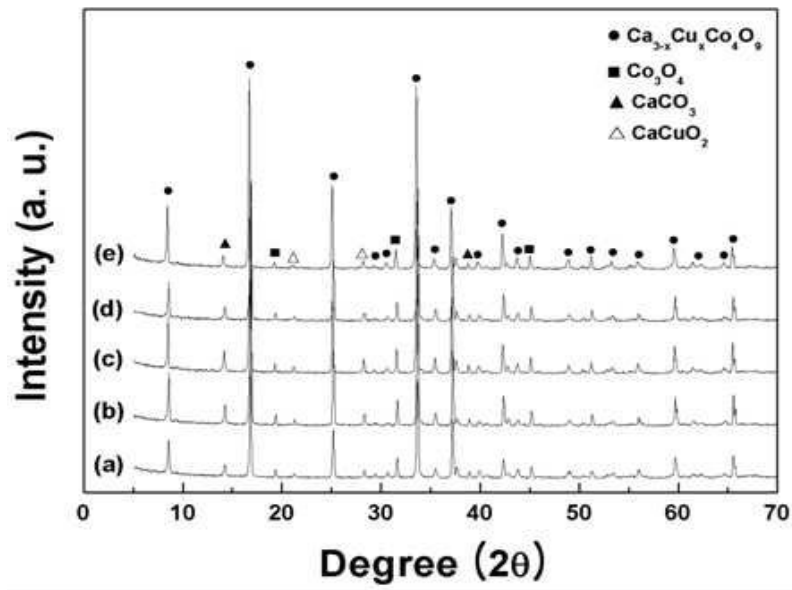
도면3d



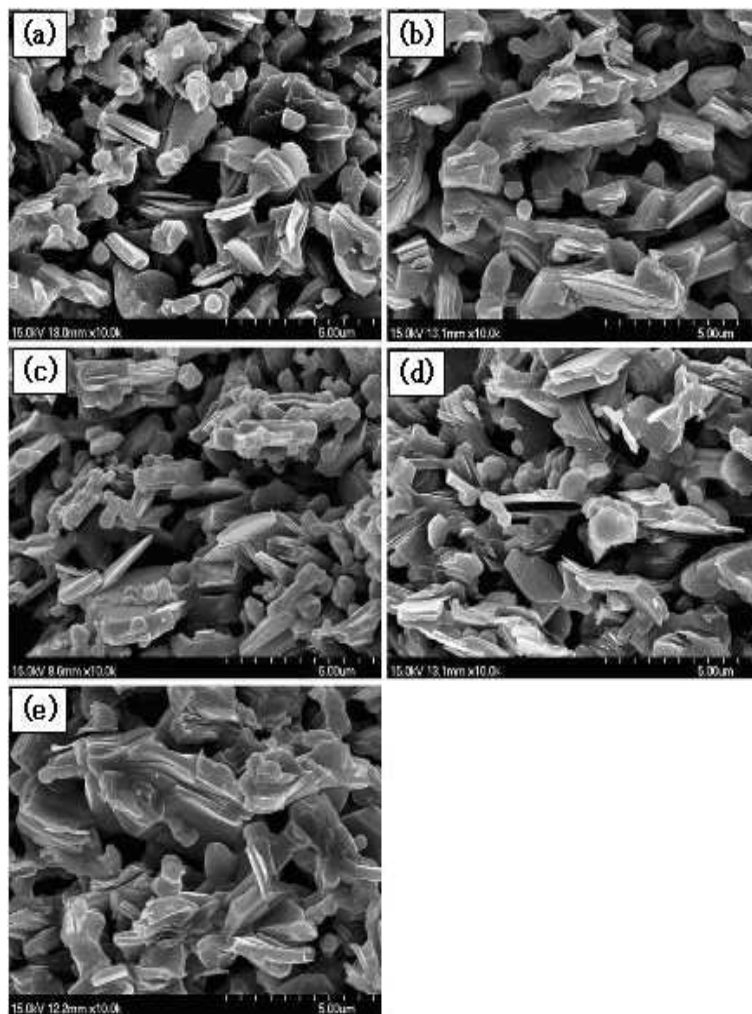
도면3e



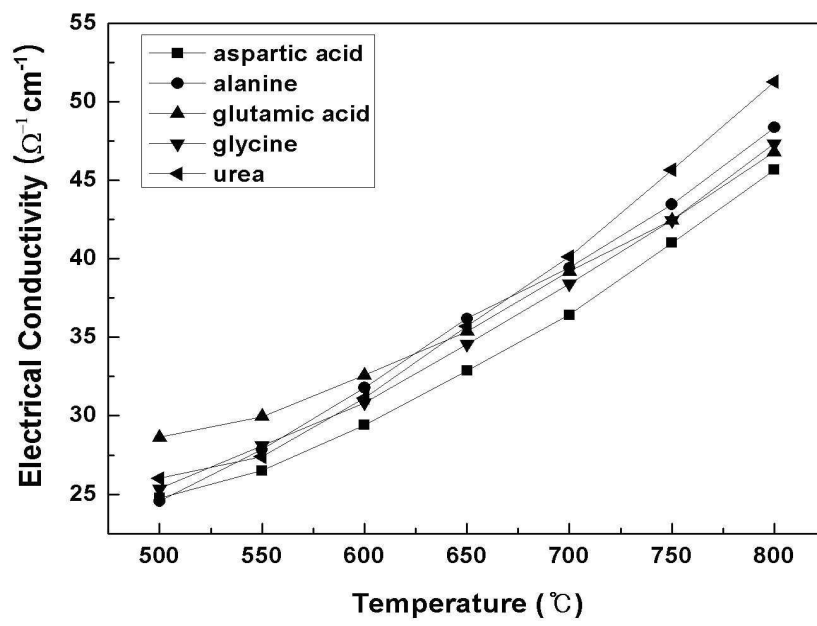
도면4



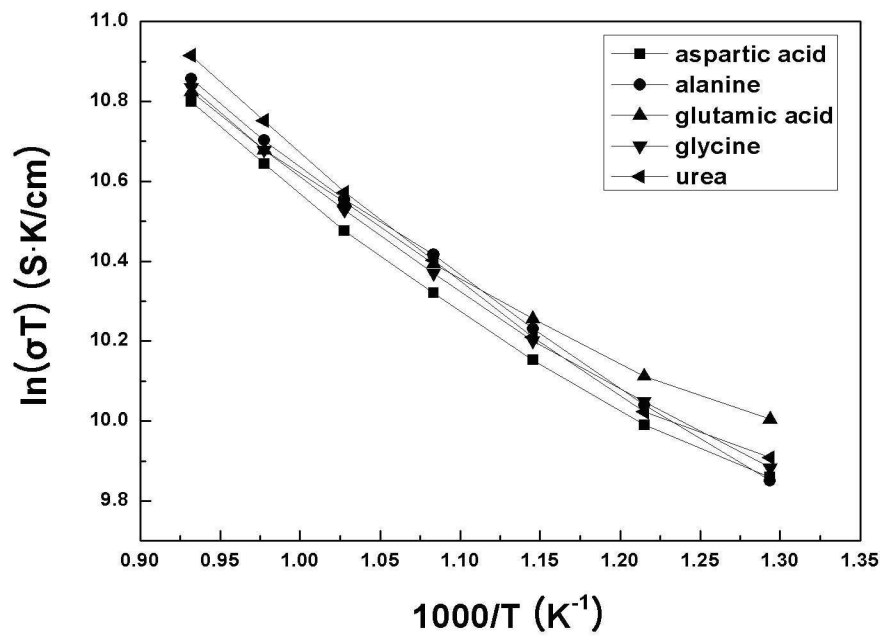
도면5



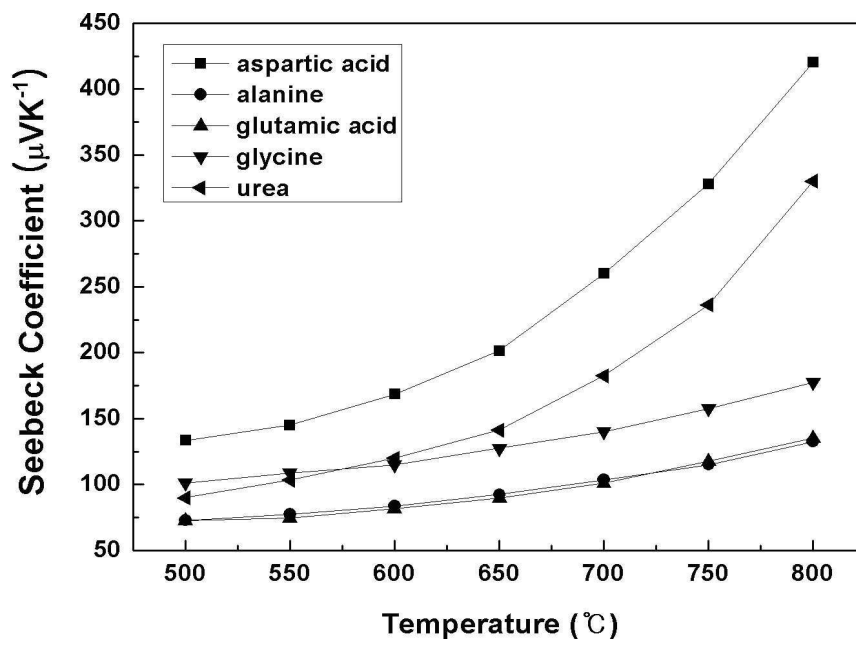
도면6



도면7



도면8



도면9

