(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0024682
(43) 공개일자 2013년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/12 (2006.01) *H01L 35/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0103308
(22) 출원일자 2011년10월10일
심사청구일자 2011년10월10일
(30) 우선권주장
1020110086820 2011년08월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
박경순
서울특별시 강남구 언주로 107, 현대 2차 아파트 212동 303호 (개포동)
이가원
충청남도 천안시 서북구 두정고2길 72, 라 204호 69통 1반 (두정동, 백송빌)
황효기
경기도 성남시 분당구 야탑남로 201, 성환빌라 202동 303호 (야탑동, 목련마을)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

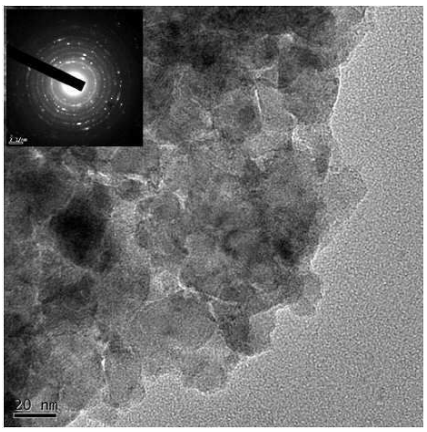
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **발전용 고성능 열전재료 및 그의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은 발전용 고성능 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008-E-AP-HM-P-25-0000

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지인력양성사업

연구과제명 용액연소법을 이용한 산화물계 열전반도체 나노급 분말의 합성 및 이를 이용한 발전용 열전반도체 소재와 모듈의 개발

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2008.08.01 ~ 2011.07.31

특허청구의 범위

청구항 1

$Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$ (여기에서, $0 \leq x < 1$ 임)로 표시되는 식에 포함된 금속들의 몰비를 가지도록 Ca의 염, Dy의 염 및 Mn의 염을 포함하는 금속염, 연료 및 용매를 포함하는 반응 용액을 준비하는 단계; 및,

상기 반응 용액을 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식의 조성을 가지는 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 분말을 합성하는 단계

를 포함하는, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 자기폭발을 위한 가열 온도는 100℃ 내지 500℃인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 합성된 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 나노분말의 형태를 가지는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 각 금속의 염은 상기 각 금속의 질산염, 황산염, 할라이드, 탄산염 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 각 금속의 염은 상기 각 금속의 질산염을 포함하는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 각 금속의 염은 산화제로서 작용하는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속의 염들 대 상기 연료의 혼합 몰비율은 0.5 : 1 내지 1 : 0.5 인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 연료는 글루탐산(Glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 요소(urea) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 형성된 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 산화물 분말을 500℃ 내지 1,500℃에서 1차 하소하는 것을 추가 포함하는, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 1차 하소된 분말을 분쇄하여 건조한 후 500℃ 내지 1,500℃에서 2 차 하소하는 것을 추가 포함하는, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 하소 후에 냉각된 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 산화물 분말을 80 MPa 내지 140 MPa 범위에서 상온 가압 하에서 성형하여 수득된 시편을 800℃ 내지 1500℃에서 소결하는 것을 추가 포함하는, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 수득된 시편을 소결하는 온도가 1,100℃ 내지 1300℃인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되며 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$ (여기에서, $0 \leq x < 1$ 임)로 표시되는 조성을 가지는, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 구형의 결정립 형태를 가지는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 10 ㎚ 내지 40 ㎚의 크기의 나노입자의 형태를 가지는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 0.05 eV 내지 0.15 eV의 활성화 에너지를 가지는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 50 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 내지 150 $\Omega^{-1}cm^{-1}$의 전기전도도를 가지는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료.

청구항 18

제 13 항에 있어서,

상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 500℃ 내지 800℃에서 50 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 내지 150 $\Omega^{-1}cm^{-1}$의 전기전도도를 가지는 것인, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 발전용 고성능 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열전재료란 재료 양단 간에 온도차를 주었을 때 전기에너지가 생기고 반대로 재료에 전기에너지를 주었을 때 재료 양단 간에 온도차가 생기는 에너지 변환 재료이다.

[0003] 이러한 열전재료는 19세기 초에 열전현상인 지백효과(Seebeck effect), 펠티에효과(Peltier effect), 톰슨효과(Thomson effect) 등이 발견 후, 1930년대 후반부터 반도체의 발전과 더불어 열전 성능지수가 높은 열전재료로 개발되어 최근에는 열전 발전을 이용한 산간 벽지용, 우주용, 군사용 등의 특수 전원장치로의 사용과 열전 냉각을 이용한 반도체 레이저 다이오드, 적외선 검출소자 등에서의 정밀한 온도제어나 컴퓨터 관련 소형 냉각기와, 광통신레이저 냉각장치, 냉온수기의 냉각장치, 반도체 온도조절장치, 열교환기 등에 사용되고 있으며, BiTe계 열전재료의 제조방법(대한민국 등록특허 10-0727391) 등과 같은 여러 가지 열전재료에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은 발전용 고성능 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료 및 용액연소법을 이용한 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조

방법을 제공한다.

[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, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$ (여기에서, $0 \leq x < 1$ 임) 로 표시되는 식에 포함된 금속들의 몰비를 가지도록 Ca의 염, Dy의 염 및 Mn의 염을 포함하는 금속염, 연료 및 용매를 포함하는 반응 용액을 준비하는 단계; 및, 상기 반응 용액을 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식의 조성을 가지는 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 분말을 합성하는 단계를 포함하는, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조방법을 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면의 제조 방법에 의해 제조된 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$ (여기에서, $0 \leq x < 1$ 임) 로 표시되는 조성을 가지는, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본원에 의하여, 용액연소법을 이용하여 금속 염들과 연료를 함유하는 전구체 용액을 고온에서 가열하여 순간적으로 자기폭발시킴으로써 단시간 내에 고온에서 우수한 열전특성을 가지며 순도가 높고 크기와 형태가 균일한 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료 분말을 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 본원에 의하여, 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전 재료 제조용 고품질 나노분말을 수득할 수 있다. 또한, 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 산화물의 미세 분말을 1차 및 2차 하소한 후 성형하고 소결하는 과정을 추가 수행함으로써 우수한 열전 성능지수를 얻을 수 있어, 전력생산에 있어서 고성능 발전용 열전재료로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본원의 일 구현예에 따라 제작한 열전 특성 측정 장비의 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 용액연소법으로 합성한 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 분말의 투과전자현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 소결온도별 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 1,150℃, (b) 1,200℃, (c) 1,250℃, 및 (d) 1,300℃에서 소결한 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 소결온도별 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료의 전기전도도를 나타낸 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 소결온도별 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료의 아레니우스 플롯을 나타낸 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 소결온도별 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료의 열전능을 나타낸 그래프이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 소결온도별 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료의 출력인자를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0011] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0015] 본 명세서에서 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. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"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.

[0017] 이하, 본원의 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료, 및 그의 제조 방법에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본원의 제 1 측면에 따른 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 제조 방법은, 본원의 제 1 측면은, $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$ (여기에서, $0 \leq x < 1$ 임)로 표시되는 식에 포함된 금속들의 몰비를 가지도록 Ca의 염, Dy의 염 및 Mn의 염을 포함하는 금속염, 연료 및 용매를 포함하는 반응 용액을 준비하는 단계; 및, 상기 반응 용액을 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식의 조성을 가지는 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 분말을 합성하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 자기폭발을 위한 가열 온도는 약 100℃ 내지 약 500℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 자기폭발을 위한 가열 온도는 예를 들어, 약 100℃ 내지 약 500℃, 약 150℃ 내지 약 500℃, 약 200℃ 내지 약 500℃, 약 250℃ 내지 약 500℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 약 100℃ 내지 약 450℃, 약 100℃ 내지 약 400℃, 또는 약 100℃ 내지 약 350℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 합성된 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 나노분말의 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 합성된 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 약 15 ㎚ 내지 약 40 ㎚ 의 크기의 나노입자의 형태를 가지는 나노분말일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 각 금속의 염은 상기 각 금속의 질산염, 황산염, 할라이드, 탄산염 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 각 금속의 염은 예를 들어, 각 금속의 질산염일 수 있으며, 예를 들어, $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 각 금속의 염은 산화제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속의 염들 대 상기 연료의 혼합 몰비율은 약 0.5 : 약 1 내지 약 1 : 약 0.5 일 수 있으며, 예를 들어 약 1 : 약 1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 연료는 글루탐산(Glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 요소(urea) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 상기 연료는 글루탐산일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 형성된 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 산화물 분말을 약 500℃ 내지 약 1,500℃에서 1차 하소하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 1차 하소 온도는 예를 들어, 약 600℃ 내지 약 1,500℃, 약 700℃ 내지 약 1,500℃, 약 800℃ 내지 약 1,500℃, 약 900℃ 내지 약 1,500℃, 약 500℃ 내지 약 1,400℃, 약 500℃ 내지 약 1,300℃, 약 500℃ 내지 약 1,200℃, 약 500℃ 내지 약 1,100℃, 약 500℃ 내지 약 1,000℃일 수 있으며, 바람직하게는 약 900℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어,

상기 형성된 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 산화물 분말을 약 900℃에서 약 12시간 동안 1차 하소할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 1차 하소된 분말을 분쇄하여 건조한 후 약 500℃ 내지 약 1,500℃에서 2차 하소하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 2차 하소 온도는 예를 들어, 약 500℃ 내지 약 1,500℃, 약 600℃ 내지 약 1,500℃, 약 700℃ 내지 약 1,500℃, 약 800℃ 내지 약 1,500℃, 약 900℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,500℃, 약 500℃ 내지 약 1,400℃, 약 500℃ 내지 약 1,300℃, 약 500℃ 내지 약 1,200℃, 또는 약 500℃ 내지 약 1,100℃일 수 있으며, 바람직하게는 약 1,100℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 1차 하소된 분말을 분쇄하여 건조하고 체로 거른 후 약 1,100℃에서 약 12시간 동안 2차 하소할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 하소 후에 냉각된 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 산화물 분말을 약 80 MPa 내지 약 140 MPa 범위에서 상온 가압 하에서 성형하여 수득된 시편을 약 800℃ 내지 약 1,500℃에서 소결하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 가압 압력은 예를 들어, 약 80 MPa 내지 약 140 MPa, 약 90 MPa 내지 약 140 MPa, 약 100 MPa 내지 약 140 MPa, 약 110 MPa 내지 약 140 MPa 또는 약 120 MPa 내지 약 140 MPa일 수 있으며, 바람직하게는 약 137 MPa일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 소결 온도는 예를 들어, 약 800℃ 내지 약 1,500℃, 약 800℃ 내지 약 1,400℃, 약 800℃ 내지 약 1,300℃, 약 900℃ 내지 약 1,500℃, 약 900℃ 내지 약 1,400℃, 약 900℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,100℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,100℃ 내지 약 1,400℃, 또는 약 1,100℃ 내지 약 1,300℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 제 2 측면에 따른 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는, 본원의 제 1 측면에 따른 제조 방법에 의해 제조되며 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$ (여기에서, $0 \leq x < 1$ 임)로 표시되는 조성을 가지는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 예를 들어, $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 구형의 결정립 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 약 10 nm 내지 약 40 nm 의 크기의 나노입자의 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료의 크기는 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 15 nm 내지 약 40 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 15 nm 내지 약 30 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 약 0.05 eV 내지 약 0.15 eV의 활성화 에너지를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 약 50 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 내지 약 150 $\Omega^{-1}cm^{-1}$의 전기전도도를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료는 약 500℃ 내지 약 800℃에서 약 50 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 내지 약 150 $\Omega^{-1}cm^{-1}$의 전기전도도를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0034] **[실시예]**

[0035] **실시예 1. $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료 제조**

[0036] 본 실시예에서는 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료 분말을 합성하기 위해 용액연소법을 이용하였다. 산화제는 (주)고순도화학에서 제조한 순도 99.9%의 $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 등의 금속 질산염을 사용하였고, 환원제는 삼전화학(주)에서 제조한 순도 99%의 글루탐산(glutamic acid; H_2NCH_2COOH)을 사용하였다. 여기서 산화제와 환원제의 비율은 1:1로 하였다. 금속 질산염과 연료를 각각 조성에 맞게 칭량하여 증류수에 용해시킨 후 이를 핫 플레이트 위에 놓고 300℃ 내지 350℃의 온도로 가열하였다. 열에 의해 수분이 증발하면서 점차 불투명한 점도성 액체로 되었고, 액체 중의 질산기와 연료의 반응으로 인해 순간적으로 폭발하면서 매우 높은 열(1,000℃ 내지 2,000℃)이 발생하여 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 분말이 합성되었다. 합성된 분말을 유발에 넣고 균일하게 분쇄한 후 900℃에서 12시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 지르코니아 볼, 에틸알콜 용매와 함께 지르코니아 단지(jar)에 넣고 3시간 30분 동안 플라나터리 밀(planetary mill)(FRITSCH pulverisette 6)로 분쇄하였다. 에틸알콜의 증발을 위해 분쇄한 분말을 60℃의 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후, 120 ㎛ 크기의 체로 체거름하여 분말을 얻었다. 그리고 1,100℃에서 12시간 동안 다시 하소를 한 뒤 하소한 분말을 앞에서 언급한 방법으로 분쇄와 건조를 하였다. 상기 건조 분말을 직경 10 ㎜의 디스크형 몰드와 5 ㎜×25 ㎜의 직사각형 몰드에 넣고 137 MPa의 압력을 가하여 각각 디스크 형태와 바 형태의 성형체를 제작한 후, 이 성형체를 1,150℃ 내지 1,300℃의 온도에서 50℃ 간격으로 12시간 동안 소결하여 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료를 제조하였다.

[0037] **실험예 1. $Ca_{1-x}Dy_xMnO_3$-계 열전재료 분석**

[0038] 용액연소법으로 합성한 분말의 미세구조를 분석하기 위해 합성 분말을 바이알에 극소량 넣고 에탄올로 채운 후 초음파 분쇄기(sonicater)를 이용하여 약 10분 동안 분산시켰다. 분말이 고르게 분산된 용액을 스포이드로 그리드(grid)에 2~3 방울 떨어트리고, 이를 건조시킨 후 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM; JEOL JEM-2100F)을 사용하여 합성 분말의 크기, 형태 등의 미세구조를 분석하였다.

[0039] X-선 회절기(XRD; Rigaku DMAX 2500)를 사용하여 소결체의 결정구조를 분석하였다. 이 때 Cu-target(파장: 1.54056 Å)을 사용하였으며, 가속 전압과 전류는 각각 40 kV와 100 mA이었으며, 스캔 속도는 10 ° /min이었다. 또한 X-선 회절기를 통해 얻은 회절각과 반치폭을 이용하여 아래 식 (1)에 나타낸 Scherrer 방정식으로 결정립 크기를 구하였다.

[0040] $$D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

[0041] 여기서 λ는 Cu-target의 파장, β는 회절 피크의 반치폭, 그리고 Θ는 회절 피크의 각도를 나타낸다. 다음으로 시편의 결정립 크기 및 형태, 기공의 분포 등을 분석하기 위해서 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM; Hitachi S-4700)을 이용하였다.

[0042] 아르키메데스의 원리를 이용하여 시편의 밀도를 구하였다. 먼저 시편을 60℃의 건조기에서 2시간 이상 건조한 후 정밀저울을 이용하여 건조 질량(W_d)을 측정하였다. 그리고 나서 비커에 증류수와 시편을 넣고 끓기 시작한 후부터 3시간 이상 가열하여 증류수가 시편의 기공에 충분히 침투하게 하였다. 수중 질량(W_{susp})과 포수 질량(W_{sat})을 측정한 후, 아래의 식 (2)와 (3)을 이용하여 밀도와 기공도를 각각 계산하였다.

[0043] $$\text{부피밀도} = \frac{W_d}{W_{sat} - W_{susp}} \times \rho_0 \qquad (2)$$

[0044] 여기서 ρ_0은 증류수의 밀도(0.9973 g/cm^3)이다.

[0045] $$\text{기공도} = \frac{(W_{sat} - W_d)}{(W_{sat} - W_{susp})} \times 100 \qquad (3)$$

[0046] 열전 특성 측정용 장비를 자체 제작하였으며, 제작한 장비를 도 1에 나타내었다. 이 장비를 이용하여 500℃ 내

지 800℃의 온도 범위에서 전기전도도 및 열전능을 동시에 측정하였다. 가공된 바 형태(5 mm×5 mm×25 mm)의 시편에 4줄의 백금선(직경 0.3 mm)을 감아 전압 및 전류를 측정하였고, 시편의 양쪽 끝의 가운데에 홈을 만들어 열전대를 접촉시켜 두 홈 사이의 온도차를 측정하였다. 전기전도도를 구하기 위해 100 mA의 전류를 흘려주었을 때의 전압과 전류를 측정한 후, 다시 역방향으로 전류를 흘려주었을 때의 전압과 전류을 측정하여 평균 저항 값을 구하였다. 최종적으로 다음과 같은 식 (4)를 이용하여 전기전도도(σ)를 산출하였다.

[0047]
$$\sigma = \frac{d}{L \times t} \cdot \frac{I}{V} \qquad (4)$$

[0048] 여기서, L×t는 시편의 단면적(cm^2), d는 안쪽 백금선 사이의 거리(cm), I는 전류(mA), V는 전압(mV)을 나타낸다. 열전능(α)은 시편의 한쪽 끝에 Ar 가스를 천천히 흘려보냈을 때 발생하는 시편 양단의 온도차(△T)와 그에 따라 발생하는 기전력(△V)을 측정한 후 식 (5)를 이용하여 계산하였다. 이때 시편 양단의 온도차는 3℃ 내지 5℃로 조절하였다.

[0049]
$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \qquad (5)$$

[0050] 식 (4)과 (5)를 통해 각각 구한 전기전도도와 열전능을 이용하여 출력인자(P)를 산출하였으며, 출력인자를 아래의 식 (6)에 나타내었다.

[0051]
$$P = \sigma \alpha^2 \qquad (6)$$

[0052] **결과**

[0053] **1. 합성한 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 분말의 미세구조**

[0054] 도 2는 용액연소법으로 합성한 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 분말의 투과전자현미경 사진을 보여주고 있다. 합성된 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 분말은 구형이며, 크기가 대체로 균일하였다. 용액연소법을 이용하여 성공적으로 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 나노 분말(평균 분말 크기 : 22.7 nm)을 합성하였다.

[0055] **2. $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 결정 구조**

[0056] 도 3은 소결온도에 따른 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 X-ray 회절 패턴 결과와 $CaMnO_3$의 JCPDS card(No. 76-1132)를 보여주고 있다. $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 주상은 Pnma 공간 그룹과 사방정계 페로브스카이트(orthorhombic perovskite) 결정구조(a=5.279 Å, b=7.448 Å, c=5.264 Å)를 가지는 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 고용체이다. 이 고용체 이외에도 Mn_2O_3와 Mn_3O_4의 제 2상이 존재하였다. 소결온도는 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 결정구조에 큰 영향을 미치지 않았다. 또한 Dy^{3+}가 첨가된 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 회절 피크는 $CaMnO_3$에 비해 저각에 위치하였다. 이것은 첨가된 Dy^{3+}는 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 고용체를 형성하며, 격자상수가 증가하였음을 의미한다. 격자상수 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다. (1) Ca^{2+}의 이온반경(1.34 Å)보다 Dy^{3+}의 이온반경(0.71 Å)이 작기 때문에 첨가한 Dy^{3+}는 격자상수를 감소시킨다. (2) Dy^{3+}의 첨가로 인해 Mn^{4+}가 Mn^{3+}로 환원되기 때문에 격자 상수가 증가시킨다. Mn^{4+}와 Mn^{3+}의 이온반경은 각각 0.53 Å와 0.645 Å이다. 격자상수가 증가한 것은 (1)의 효과보다 (2)의 효과가 더 크기 때문인 것으로 여겨진다. 식 (1)을 통해 제조한 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 결정립 크기를 구한 결과, 모든 시편은 20.0 nm 내지 24.5 nm의 결정립 크기를 가지고 있었다.

[0057] 3. $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 미세구조

[0058] 소결온도별 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 도 4에서와 같이 주사전자현미경 사진을 얻었다. 대부분의 기공은 결정립계에 위치하고, 소결온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 1,150℃, 1,200℃, 1,250℃, 그리고 1,300℃에서 소결된 시편들의 결정립의 크기는 각각 399 nm, 430 nm, 545 nm, 및 590 nm이다. 식 (2)를 이용하여 밀도를 측정한 결과, 1,150℃로부터 1,250℃까지 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하였다. 하지만 1,300℃에서 소결한 시편은 1,250℃에서 소결한 시편보다 밀도가 작았다. 소결온도별 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 결정립의 크기, 밀도 및 기공도를 표 1에 나타내었다.

표 1

소결온도별 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 열전재료의 결정립의 크기, 밀도, 및 기공도

[0059]

Sintering Temperature (℃)	Grain size (nm)	Density (g/cm^3)	Porosity (%)
1150	399	4.14	22.4
1200	430	4.75	7.6
1250	545	5.18	2.4
1300	590	5.22	2.5

[0060] 4. $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 열전특성

[0061] 소결온도가 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 전기전도도에 미치는 영향을 알아보기 위해 500℃ 내지 800℃ 구간에서의 전기전도도를 측정하였다(도 5). 모든 시편들의 전기전도도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 전형적인 반도성 거동을 보였다. 따라서 측정 온도 구간 중 가장 고온인 800℃에서 모든 시편들이 가장 높은 전기전도도를 나타내었다. 1,150℃, 1,200℃, 1,250℃, 및 1,300℃에서 소결한 시편들의 전기전도도는 800℃에서 각각 82.8, 88.3, 120.5, 및 96.6 $\Omega^{-1}cm^{-1}$이었다. 소결온도가 1,150~1,250℃일 때 소결온도가 높을수록 전기전도도가 증가하였지만, 1,300℃에서 소결한 시편은 1,250℃에서 소결한 시편에 비해 낮은 전기전도도를 보였다. 이것은 1,300℃에서 소결한 시편이 1,250℃에서 소결한 시편에 비해 더 높은 기공도를 가지고 있기 때문이라고 여겨진다. 기공은 전기 열의 전도에 대해 산란 중심체로서 작용을 하기 때문에 전기전도도를 감소시킨다.

[0062] 도 6은 다른 여러 온도에서 소결된 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 log(sT)와 1000/T의 관계를 나타낸 것이다. 전체 측정 온도 구간에서 log(sT)와 1000/T는 직선적인 관계를 보여주고 있다. 기울기를 이용하여 활성화 에너지를 산출한 결과, 1,150℃, 1,200℃, 1,250℃, 및 1,300℃에서 소결한 시편들은 각각 0.096 eV, 0.126 eV, 0.115 eV, 및 0.104 eV의 활성화 에너지를 가졌다. 이것은 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 전도 메커니즘이 폴라론 호핑(polaron hopping)에 의한 것임을 의미한다.

[0063] 소결온도별 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 열전능을 도 7에 나타내었다. 500℃ 내지 800℃ 측정 온도에서 모든 열전능은 음의 값을 가지고 있으며, 이것은 전기전도도의 주된 전하 운반자가 전자임을 의미한다. 또한 온도가 증가함에 따라 모든 시편들의 열전능의 절대값이 증가하는 거동을 보였으며, 800℃일 때 1,150℃, 1,200℃, 1,250℃, 및 1,300℃에서 소결한 시편들의 열전능의 절대값은 각각 55.0 μVK^{-1}, 54.7 μVK^{-1}, 55.1 μVK^{-1}, 및 54.9 μVK^{-1}이다. 모든 측정 온도에서 시편들의 열전능 값이 비슷한 것으로 보아, 소결온도는 열전능에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 일반적으로, 도체에서는 전하 운반자의 수가 증가하면, 전기전도도가 증가하는 반면에 열전능은 감소한다. 따라서 본원에서 제조한 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 전도기구는 보편적인 밴드이론으로는 설명할 수 없다. 이러한 거동을 명확히 규명하기 위해서는 정확한 전하농도, 홀 이동도, 유효질량 및 결정결함의 분석이 필요하다.

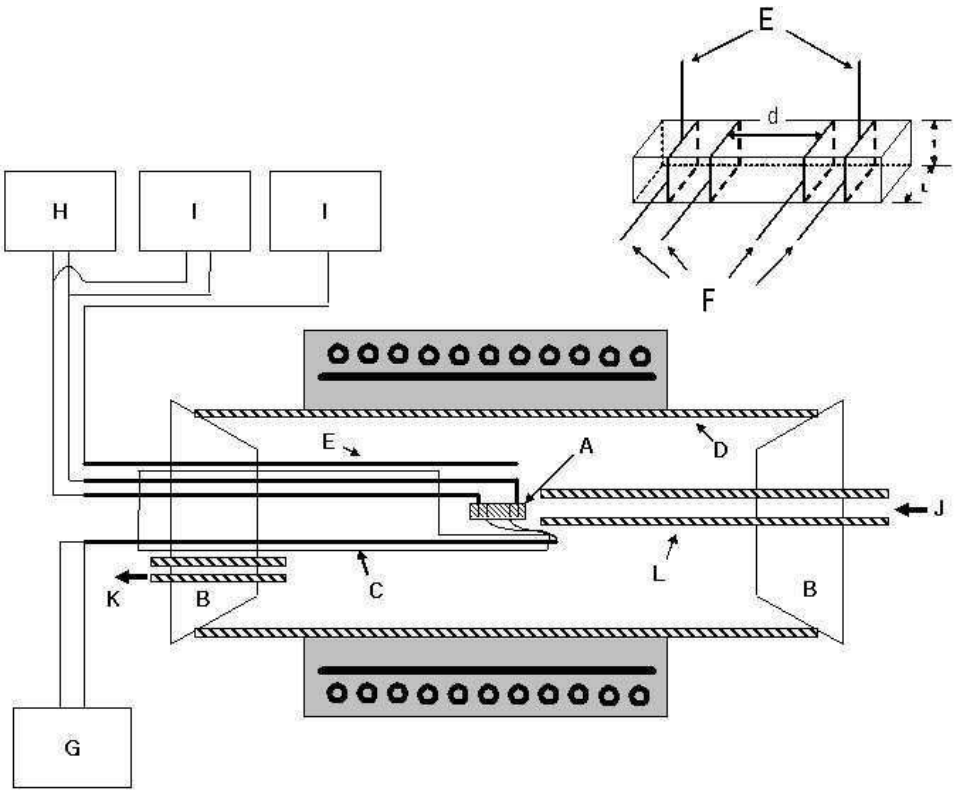
[0064] 도 5 및 도 7의 결과를 이용하여 산출한 출력인자의 값을 도 8에 나타내었다. $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 출력인자의 값은 온도의 증가에 따라 함께 증가하였으며, 1,250℃에서 소결한 시편이 가장 높은 출력인자의 값을 보였다.

이것의 주요 원인은, 앞에서 언급한 바와 같이 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 밀도가 가장 크기 때문이며, $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 출력인자의 값을 증대시키기 위해서는 조밀한 시편을 제조하는 것이 필요하다. 800℃일 때 1,250℃에서 소결한 $Ca_{0.8}Dy_{0.2}MnO_3$ 시편의 출력인자의 값은 3.7×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$이다.

[0065] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

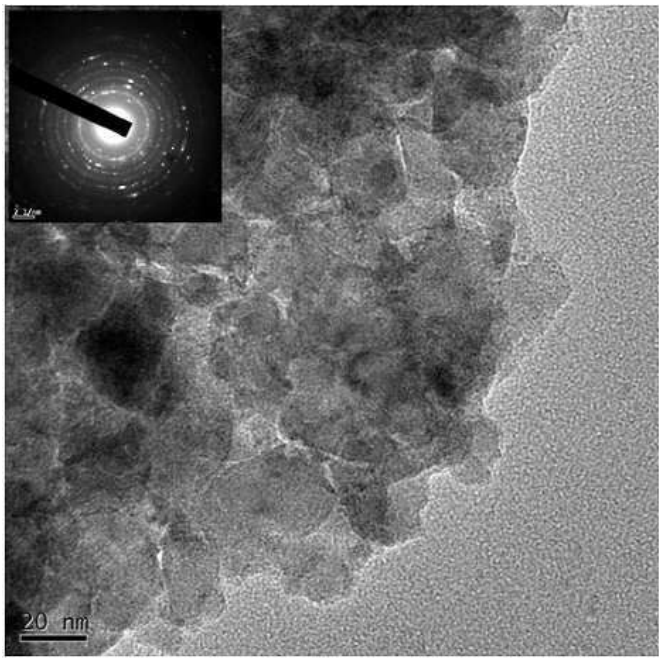
도면

도면1

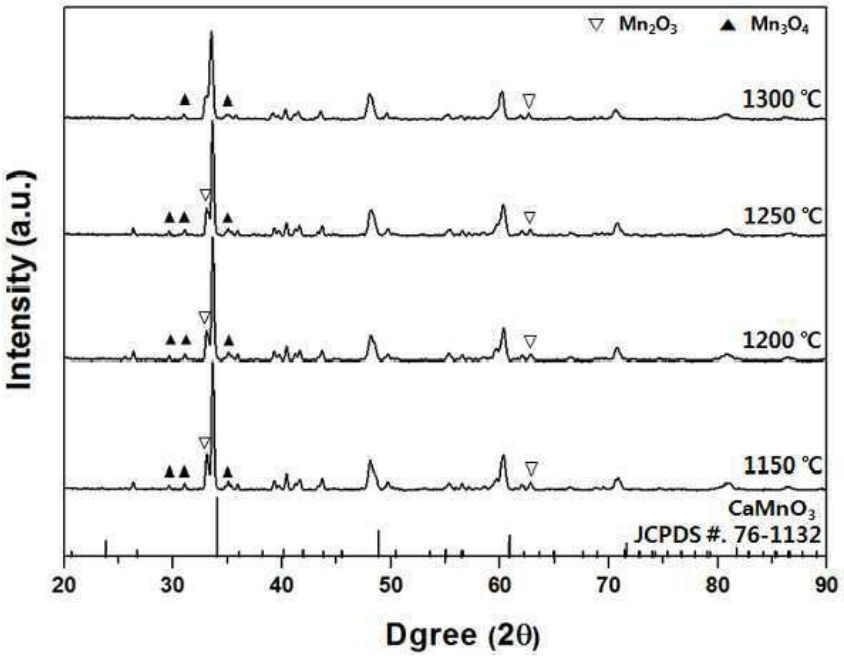


A : Sample
B : Silicon rubber
C : alumina tube
D : Quartz tube (Φ 60mm)
E : K-type thermocouple
F : Pt wire
G : Voltmeter
H : DC power supply
I : Temperature indicator
J : Ar gas inlet
K : Ar gas outlet
L : Quartz tube (Φ 10mm)

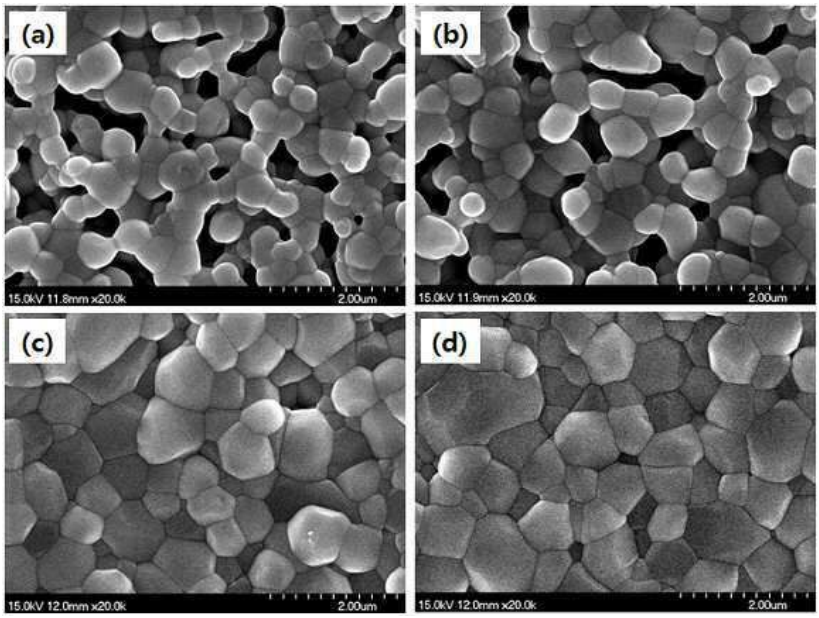
도면2


20 nm

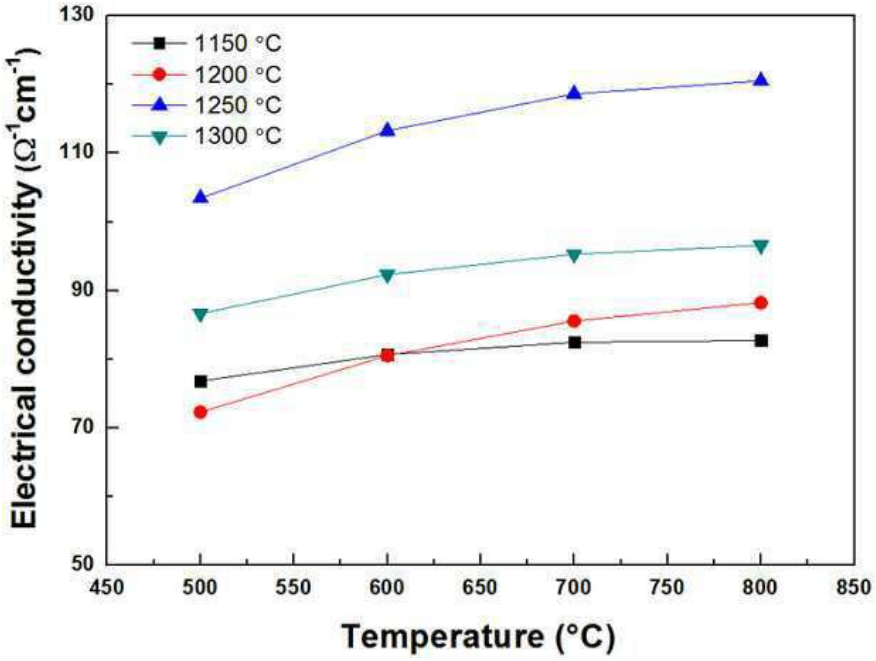
도면3


▽ Mn2O3
▲ Mn3O4
1300 ℃
1250 ℃
1200 ℃
1150 ℃
CaMnO3
JCPDS #. 76-1132
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
90
Dgree (2θ)

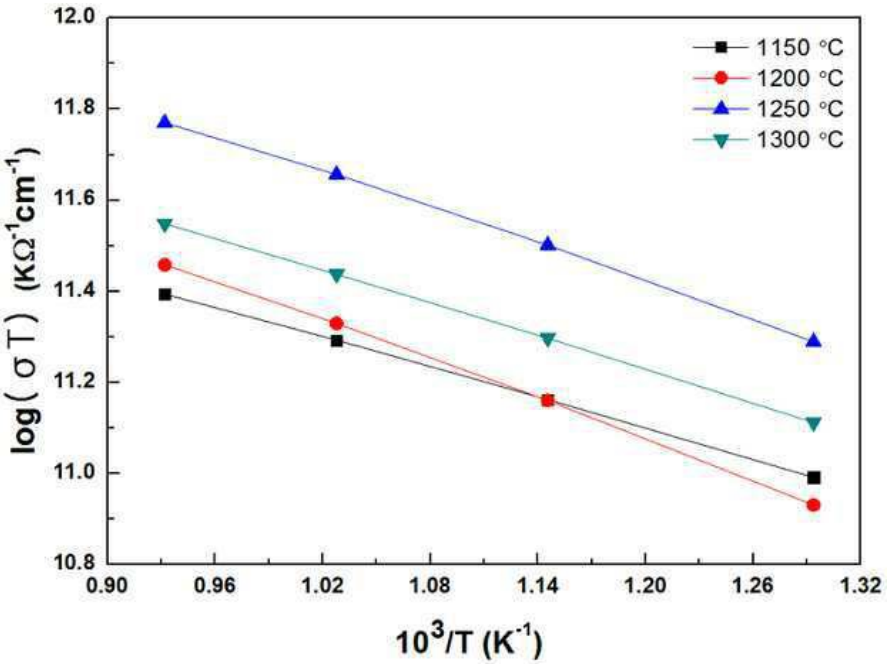
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
15.0kV 11.8mm x20.0k 2.00um
15.0kV 11.9mm x20.0k 2.00um
15.0kV 12.0mm x20.0k 2.00um
15.0kV 12.0mm x20.0k 2.00um

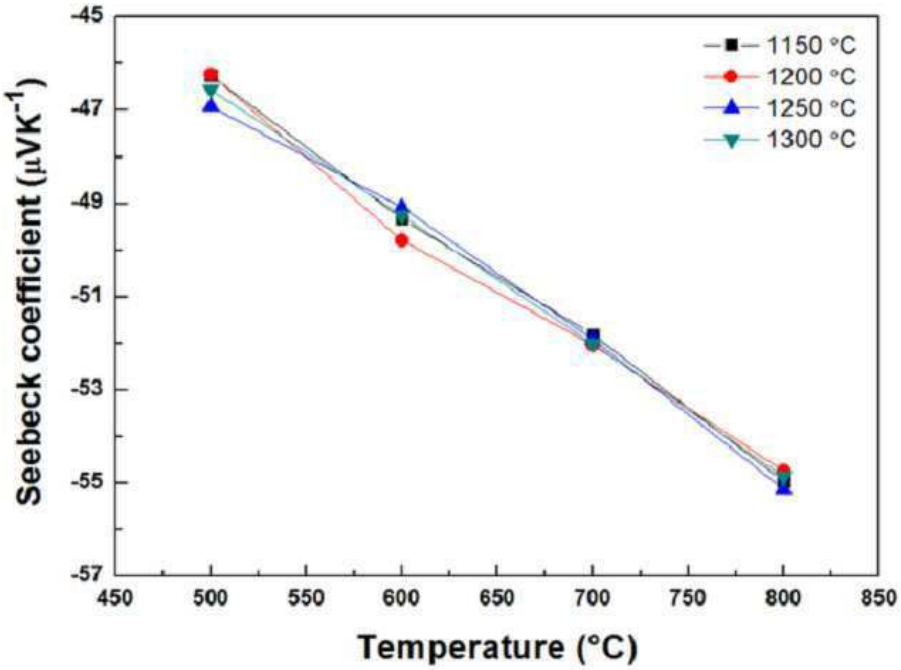
도면5


1150 °C
1200 °C
1250 °C
1300 °C
Electrical conductivity (Ω-1cm-1)
Temperature (°C)
130
110
90
70
50
450
500
550
600
650
700
750
800
850

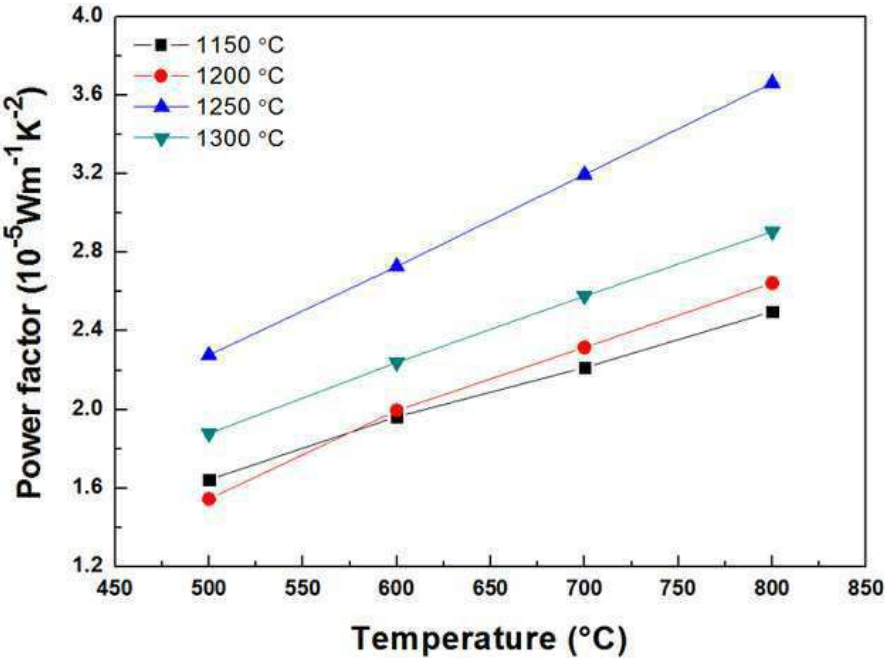
도면6


12.0
11.8
11.6
11.4
11.2
11.0
10.8
log (σ T) (KΩ-1cm-1)
0.90
0.96
1.02
1.08
1.14
1.20
1.26
1.32
10^3/T (K^-1)
1150 °C
1200 °C
1250 °C
1300 °C

도면7


-45
-47
-49
-51
-53
-55
-57
Seebeck coefficient (μVK-1)
450
500
550
600
650
700
750
800
850
Temperature (°C)
1150 °C
1200 °C
1250 °C
1300 °C

도면8


1150 °C
1200 °C
1250 °C
1300 °C
Power factor (10-5Wm-1K-2)
Temperature (°C)
4.0
3.6
3.2
2.8
2.4
2.0
1.6
1.2
450
500
550
600
650
700
750
800
850