



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0026831
(43) 공개일자 2012년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/22 (2006.01)

H01L 35/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0088982

(22) 출원일자 2010년09월10일

심사청구일자 2010년09월10일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

한국세라믹기술원

서울특별시 금천구 디지털로10길 77 (가산동)

(72) 발명자

박경순

서울특별시 강남구 언주로 107, 현대 2차 아파트 212동 303호 (개포동)

서원선

서울특별시 강남구 학동로 432, 삼성동 롯데 아파트 103동 703호 (삼성동)

최정욱

서울특별시 은평구 갈현로31길 20 (갈현동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

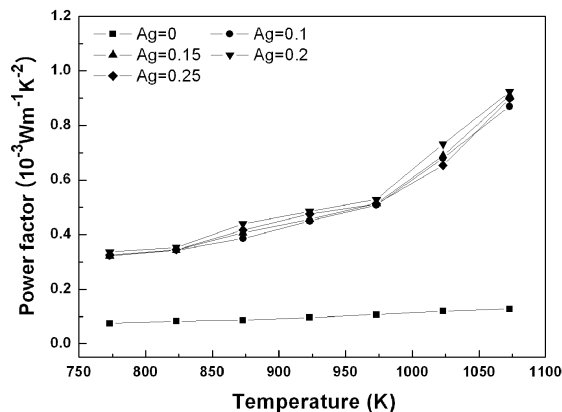
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 Na (Co,Ag) ₂O₄-계 열전재료 및 용액연소법을 이용한 그의 제조 방법

(57) 요약

본원은 용액연소법을 이용한 Na(Co,Ag)₂O₄-계 산화물 열전재료의 제조 방법 및 그에 의한 Na(Co,Ag)₂O₄-계 산화물 열전재료에 관한 것으로서, 본원에 의하여, 균일한 분말 형태를 가지며 고온에서 우수한 열전 특성을 가지는 열전재료를 용이하게 단시간에 제조할 수 있으며, 이러한 Na(Co,Ag)₂O₄-계 산화물 열전재료는 친환경적인 대체에너지로 유용하게 적용될 수 있다.

대표도 - 도17



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K0006007

부처명 지식경제부

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 차세대열전반도체 고차나노구조 소재기술개발

주관기관 한국세라믹기술원

연구기간 2009.06.01 ~ 2018.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

$\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ (여기에서, $0 \leq x \leq 0.25$ 임) 로 표시되는 식에 포함된 금속들의 원자비를 가지도록 Na의 염, Co의 염 및 Ag의 염을 포함하는 금속염 용액을 준비하는 단계;

연료 및 용매를 포함하는 연료 용액을 준비하는 단계; 및

상기 금속염 용액과 상기 연료 용액을 혼합하여 수득되는 전구체 용액을 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식의 조성을 가지는 $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 합성하는 단계:

를 포함하는, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 자기폭발을 위한 가열 온도는 100°C 내지 400°C 인, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 합성된 $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료는 나노분말의 형태를 가지는 것인, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -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, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 각 금속의 염은 상기 각 금속의 질산염을 포함하는 것인, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 각 금속의 염은 산화제로서 작용하는 것인, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -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, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 연료는 글루탐산(Glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 요소(urea) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것인, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 형성된 $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 400℃ 내지 900℃에서 하소하는 것을 추가 포함하는, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 하소 후에 냉각된 $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 80 MPa 내지 140 MPa 범위에서 상온 가압 하에서 성형하여 수득된 시편을 700℃ 내지 1100℃에서 1 차 소결하는 것을 추가 포함하는, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 1차 소결된 시편을 분쇄하여 다시 80 MPa 내지 140 MPa 범위에서 상온 가압 하에서 성형하여 수득된 시편을 700℃ 내지 1100℃에서 2 차 소결하는 것을 추가 포함하는, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되며 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ (여기에서, $0 \leq x \leq 0.25$ 임) 로 표시되는 조성을 가지며 NaCo_2O_4 에 비하여 향상된 열전특성을 가지는, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료는 판상의 결정립 형태를 가지는 것인, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료는 20 nm 내지 40 nm 의 크기의 나노입자의 형태를 가지는 것인, $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 용액연소법을 이용한 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료의 제조 방법 및 그에 의한 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 오늘날 화석 연료의 고갈과 환경오염 문제를 해결하기 위해서 친환경적인 대체에너지의 개발이 필요하다. 대체 에너지의 예로는 태양광 발전, 원자력 발전, 수력 발전, 풍력 발전 등이 있다. 하지만 이들은 기후나 환경의 제약을 많이 받으며, 초기 투자비용이 막대하게 소비된다는 단점이 있다. 이에 비해 작동 중인 내연기관이나 원자로, 소각로, 각종 산업장비 등에서 발생하는 폐열을 이용하는 열전 발전(thermoelectric generation)은 상대적으로 기후나 입지 등 환경적인 제약으로부터 자유롭고, 에너지를 재사용한다는 점에서 대체에너지의 하나로 각광받고 있다. 또한, 열전 발전 시스템은 무공해로 에너지 재생이 가능하고, 소음이 없으며, 기계적 접촉에 의한 부품마멸이 없어 시스템의 수명이 길고 신뢰성이 높으며, 유지비가 거의 들지 않고, 환경을 해치지 않으면서 에너지를 효율적으로 이용할 수 있는 장점을 가진다. 현재 각종 산업폐열과 태양열 등의 자연에너지를 이용한 발전설비 개발이 시도 중이나 아직 상용화를 위해 운영단가가 높고, 현재 상용화된 산화물 열전재료의 대부분은 고온에서 안정하지 못하여 산화·분해되어 그 특성을 발휘하지 못하여 이용하기 어렵다는 단점이 있다.

[0003] 또한, 산화물 열전재료의 합성 방법으로는 주로 고상법 또는 졸-겔(sol-gel) 법이 사용되고 있다. 고상법은 대량생산이 가능하다는 장점이 있지만 장시간 볼-밀링(ball-milling) 과정에서 오는 결함과 합성한 입자의 크기가 커서 장시간 소결을 해야한다는 단점이 있고, 졸-겔(sol-gel) 법은 균일한 입자는 만들 수 있지만 낮은 에너지 변화효율이 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에, 본원은 높은 성능지수를 가지는 층상의 구조를 가지는 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 열전재료를 제공하고자 하며, 이를 위하여, 용액연소법을 이용하여 고온에서 순간적인 발열만으로 짧은 시간에 합성 가능하도록 하여 순도가 높고 입자가 나노입자 형태를 가지는 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 분말을 제조하고 상기 분말을 이용하여 열전재료를 제조하는 방법을 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 일 측면은, 용액연소법을 이용하는 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료를 제조는 방법에 관한 것이다. 상기 제조 방법은, $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ (여기에서, $0 \leq x \leq 0.25$ 임) 로 표시되는 식에 포함된 금속들의 원자비를 가지도록 Na의 염, Co의 염 및 Ag의 염을 포함하는 금속염 용액을 준비하는 단계; 연료 및 용매를 포함하는 연료 용액을 준비하는 단계; 및 상기 금속염 용액과 상기 연료 용액을 혼합하여 수득되는 전구체 용액을 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식의 조성을 가지는 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 합성하는 단계:를 포함할 수 있다.

[0007] 본원의 다른 측면은, 상기 제조방법으로 제조되는, $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0008] 본원에 의하여, 용액연소법을 이용하여 금속 염들과 연료를 함유하는 전구체 용액을 고온에서 가열하여 순간적

으로 자기폭발시킴으로써 단시간 내에 고온에서 우수한 열전특성을 가지며 순도가 높고 크기와 형태가 균일한 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료 분말을 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 본원에 의하여, 상기 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전 재료 제조용 고품질 나노분말을 수득할 수 있다. 또한, 상기 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물의 미세 분말을 상온 가압 하에서 성형한 후 그 성형체를 소결하는 과정을 추가 수행함으로써 우수한 열전 성능지수를 얻을 수 있다. 특히, Ag에 의한 도핑된 상기 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물은 열전재료로서의 미세구조, 결정구조 및 열전 특성이 향상 되어 산화물 열전재료로서 적합하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 NaCo_2O_4 의 결정구조를 도식적으로 나타낸 그림이다.

도 2는 일반적인 혼합한 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 분말의 합성을 나타낸 개요도이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 (a) NaCo_2O_4 , (b) $\text{Na}(\text{Co}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_2\text{O}_4$ 및 (c) $\text{Na}(\text{Co}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_2\text{O}_4$ 분말의 TEM 명시야상(TEM bright field images) 사진이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 1 차 소결된 (a) NaCo_2O_4 , (b) $\text{Na}(\text{Co}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_2\text{O}_4$, (c) $\text{Na}(\text{Co}_{0.85}\text{Ag}_{0.15})_2\text{O}_4$, (d) $\text{Na}(\text{Co}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{O}_4$ 및 (e) $\text{Na}(\text{Co}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_2\text{O}_4$ 시편들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 2 차 소결된 (a) NaCo_2O_4 , (b) $\text{Na}(\text{Co}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_2\text{O}_4$, (c) $\text{Na}(\text{Co}_{0.85}\text{Ag}_{0.15})_2\text{O}_4$, (d) $\text{Na}(\text{Co}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{O}_4$ 및 (e) $\text{Na}(\text{Co}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_2\text{O}_4$ 시편들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따라 1 차 소결된 (a) NaCo_2O_4 , (b) $\text{Na}(\text{Co}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_2\text{O}_4$ 및 (c) $\text{Na}(\text{Co}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{O}_4$ 시편들의 표면으로부터 획득된 SEM 이미지 사진이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따라 2 차 소결된 (a) NaCo_2O_4 , (b) $\text{Na}(\text{Co}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_2\text{O}_4$ 및 (c) $\text{Na}(\text{Co}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{O}_4$ 시편들의 표면으로부터 획득된 SEM 이미지 사진이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따라 2 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{O}_4$ 시료의 표면으로부터 획득된 고배율 SEM 이미지 사진이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따라 900℃에서 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 시편들의 기공도를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 따라 2 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{O}_4$ 시편의 SEI 사진 및 구성원소 맵(map)이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 따라 온도의 함수에 따라 전기전도도 및 열전능을 측정하는 장치에 대한 개략도이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따라 1 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편들의 온도에 따른 전기전도도를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본원의 일 실시예에 따라 2 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편들의 온도에 따른 전기전도도를 나타낸 그래프이다.

도 14는 본원의 일 실시예에 따라 1 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편들의 온도에 따른 열전능(Seebeck coefficient)을 나타낸 그래프이다.

도 15는 본원의 일 실시예에 따라 2 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편들의 온도에 따른 열전능(Seebeck coefficient)을 나타낸 그래프이다.

도 16은 본원의 일 실시예에 따라 1 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편들의 온도에 따른 출력인자 값을 나타낸 그래프이다.

도 17은 본원의 일 실시예에 따라 2 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편들의 온도에 따른 출력인자 값을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 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 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0012] 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. 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.
- [0013]
- [0014] 본원의 일 측면은, 용액연소법을 이용하는 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료를 제조는 방법에 관한 것이다. 상기 제조 방법은, $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ (여기에서, $0 \leq x \leq 0.25$)로 표시되는 식에 포함된 금속들의 원자비를 가지도록 Na의 염, Co의 염 및 Ag의 염을 포함하는 금속염 용액을 준비하는 단계; 연료 및 용매를 포함하는 연료 용액을 준비하는 단계; 및 상기 금속염 용액과 상기 연료 용액을 혼합하여 수득되는 전구체 용액을 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식의 조성을 가지는 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 합성하는 단계:를 포함할 수 있다.
- [0015] 일 구현예에 있어서, 상기 자기폭발을 위한 가열 온도는 100℃ 내지 400℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 다른 구현예에 있어서, 상기 합성된 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료는 나노분말의 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 각 금속의 염은 상기 각 금속의 질산염, 황산염, 할라이드, 탄산염 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 각 금속염은 산화제로서 작용할 수 있다.
- [0018] 예시적 구현예에 있어서, 상기 각 금속의 염은 질산염을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 질산염은 산화제로서 작용할 수 있다.
- [0019] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 금속의 염들 대 상기 연료의 혼합 몰비율은 0.5 : 1 내지 1 : 0.5 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 연료는 글루탐산(Glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 요소(urea) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은, 상기 형성된 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 400℃ 내지 900℃에서 하소하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은, 상기 하소 후에 냉각된 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 80 MPa 내지 140 MPa 범위에서 상온 가압 하에서 성형하여 수득된 시편을 700℃ 내지 1100℃에서 1 차 소결하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은, 상기 1 차 소결된 시편을 분쇄하여 다시 80 MPa 내지 140 MPa 범위에서 상온 가압 하에서 성형하여 수득된 시편을 700℃ 내지 1100℃에서 2 차 소결하는 것을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 다른 측면은, 상기 제조방법으로 제조되며 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ (여기에서, $0 \leq x \leq 0.25$) 로 표시되는 조성을 가지며 NaCo_2O_4 에 비하여 향상된 열전특성을 가지는, $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 열전재료에 관한 것이다.

[0025] 일 구현예에 있어서, 상기 $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료는 판상의 결정립 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 다른 구현예에 있어서, 상기 $\text{Na}(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료는 20 nm 내지 40 nm의 크기의 나노입자의 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원에서 사용되는 용어 "열전효과(thermoelectric effect)"는 열에너지와 전기 에너지가 상호변환되는 효과를 말한다. "Seebeck 효과"는 두 개의 다른 재료로 회로를 만들고, 그 접속점 두 곳에 각각 다른 온도 T_1 (저온) 및 T_2 (고온)을 가해주면 회로 내부에 온도차로 인한 기전력이 발생하는데, 이 현상을 Seebeck 효과라 한다. 이 때 유기전압 ΔV 는 $\Delta T = (T_2 - T_1)$ 에 비례한다. n 형 열전재료의 경우, 저온단에 있는 전자들보다 고온부에 있는 전자들이 더 높은 운동에너지를 가지게 되어 고온단의 전자들은 평균적으로 페르미 준위보다 더 높은 에너지 상태가 된다. 이때 고온부에 있는 전자들은 에너지를 낮추기 위해 저온단으로 이동하게 된다. 전자들이 저온부으로 이동함에 따라 저온단은 "-" 로 대전되고, 고온단은 "+" 로 대전되어 회로의 양단에 전위차가 발생하게 되는데, 이것을 Seebeck 전압이라고 한다. Seebeck 전압은 전자를 고온단으로 되돌리려는 방향으로 작용하며, 저온단으로 전자의 이동을 일으키는 열적 구동력과 Seebeck 전위가 정확히 균형을 이룰 때 평형 상태에 도달한다. 열기전력은 도체 양단의 온도차 ΔT 에 비례하며, 양단의 온도 1 K의 변화에 대한 기전력의 변화를 열전능(Seebeck coefficient)이라 한다. 열전재료 A 와 B로 구성된 회로의 양단간 온도차이가 ΔT 이고, 이 때에 ΔV 의 기전력이 발생한다면 열전능(α)는 다음과 같이 정의할 수 있다:

[0028]
$$\Delta V = \alpha_{ab} \cdot \Delta T$$

[0029] 여기서 α_{ab} 는 열전재료 A 와 열전재료 B 의 절대 열전능의 차이이며, $\alpha_{ab} = \alpha_a - \alpha_b$ 이다. 이때 비례상수 α_a 와 α_b 는 도체 A 와 B 의 절대 열전능이라고 하며, 열전재료간 열전능 α_{ab} 는 다음 식과 같이 표시된다.

[0030]
$$\alpha_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{dV_a}{dT} - \frac{dV_b}{dT} = \alpha_a - \alpha_b$$

[0031] "Peltier 효과" 는 서로 다른 두 금속을 접합시킨 후 전기를 흘려주었을 때 온도차가 발생하는 현상을 말하며 1834 년 J. C. A. Peltier에 의해 발견된 열전현상으로서 전자 냉각의 원리가 된다. 이를 수식으로 표현하면 아래와 같다.

[0032]
$$|Q_p| = \alpha_{ab} \cdot T_i \cdot I = \pi \cdot I$$

[0033] 여기서, I 는 전류, $\pi = \alpha_{ab} T_i$ 는 Peltier 계수, $|Q_p|$ 는 단위 시간에 발생하는 열량의 절대값, α_{ab} 는 주위 온도에 따른 a, b 두 열전재료의 열전능의 차이이다. Peltier 효과는 온도차에 의한 열기전력의 발생을 상쇄하는 방향으로 작용하므로 Seebeck 효과와는 가역적인 현상이다.

[0034] 본원에서 사용되는 또 다른 용어 "전기전도도", "열전도도" 및 "성능지수" 는 아래와 같다.

[0035] 상기 "전기전도도" 는 도체 내부에 전기장이 형성될 때, 전하의 이동으로 인한 전류의 발생을 말하며 비저항의 역수이다. 전기전도도는 전자전도도와 이온전도도의 합으로 나타내는데 전자전도의 영향이 이온전도에 비하여 크다. 이는 전자가 이온보다 가볍기 때문에 전도가 용이하기 때문이다. 전기전도도는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

[0036]
$$\sigma = n_e e \mu$$

[0037] 여기서, n_e 는 전하농도, e 는 단위 전하량, μ 는 전하의 이동도이다. 전기전도도는 정공수(또는 전자수), 단위

전하량, 전하의 이동도에 따라 그 값이 변한다. 전하의 이동도는 포논산란, 공공, 결정립계, 전위 등의 격자결함에 영향을 많이 받는다.

[0038] 상기 "열전도도" 는 열의 전달 정도를 나타내는 물질에 관한 상수를 열전도도이라고 한다. 열전도도와 전기전도도 사이에는 비데만-프란츠(Wiedemann-Franz law)의 법칙이 성립한다. 열전도도 κ 는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

[0039]
$$\kappa = D \cdot C_p \cdot d$$

[0040] 여기서 D 는 열확산 계수, C_p 는 비열, d 는 밀도이다. 또한 열전도도 κ 는 전자에 의한 열전도도 κ_a 와 포논에 의한 열전도도 κ_{ph} 로 구성되어있다. 즉, $\kappa = \kappa_a + \kappa_{ph}$ 이다. κ_a 는 전기전도도와 비례하며, κ_{ph} 는 포논 산란의 영향을 받는다.

[0041] 상기 "성능지수(figure of merit)" 는 열전 소자의 발전 및 냉각 효율의 척도이다. 성능 지수를 증가시키기 위해서는 작은 온도차로 높은 기전력과 전기전도도를 얻을 수 있어야 한다. 또한 열전재료 양단의 온도차에 의해 기전력이 발생하게 됨으로 이를 유지하기 위해서는 낮은 열전도도를 가져야 한다. 성능지수 Z 는 다음과 같다.

[0042]
$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$$

[0043] 성능지수(Z) 관계식에 있어서 열전능(α), 열전도도(κ), 전기전도도(σ) 값은 상호 연관관계가 있다. 전기전도도(σ)는 일반적으로 전하농도에 비례한다. 반면에 일반적으로 열전능은 전하농도가 증가하면 감소하고, 반대로 전하농도가 감소하면 열전능은 증가하는 경향이 있다.

[0044]

[0045] 이하, 본원에 대하여 좀더 구체적으로 설명한다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 $\text{Na}(\text{Co}, \text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 열전재료는, $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ (여기에서, $0 \leq x \leq 0.25$ 임) 로 표시되는 식에 포함된 금속들의 원자비를 가지도록 Na 의 염, Co 의 염 및 Ag 의 염을 포함하는 금속염 용액을 준비하고, 연료 및 용매를 포함하는 연료 용액을 준비하여, 상기 금속염 용액과 상기 연료 용액을 혼합하여 수득되는 전구체 용액을 100°C 내지 400°C , 또는, 바람직하게, 200°C 내지 400°C 로 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식의 조성을 가지는 $\text{Na}(\text{Co}, \text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 합성하는 것을 포함하는 방법에 의하여 합성될 수 있다. 상기 자기폭발 온도가 100°C 미만이면 상기 전구체 용액이 자기폭발이 일어나지 않고, 상기 자기폭발 온도가 400°C 초과이면 상기 전구체 용액의 자기폭발의 제어가 너무 어렵게 된다.

[0047] 상기 전구체 용액을 가열하여 자기폭발시킴으로써 산화물 분말을 수득하는 과정은 일종의 용액연소법을 이용하는 것이다. 상기 용액연소법에 있어서, 산화제로서 작용하는 성분 상기 금속염과 환원제로서 작용할 수 있는 연료를 사용하여, 상기 산화제 및 연료의 비율을 적절히 조절하면 이들의 산화?환원 반응의 발열성으로 인하여 고온이 발생하게 된다. 이러한 발열 반응을 이용하기 위해서는 상기 금속염 및 상기 연료의 혼합물이 적절한 조성이 되어야 한다. 상기 반응물의 전체 산화?환원의 원자가(valence) 수는 당업계에서 공지된 방법에 의해 화학양론적인 계산 등에 의하여 적절히 조절할 수 있다. 이 외에도 합성 시 산화물 상태의 첨가물이나 용액의 낮은 pH, 이온간의 불충분한 합성 등이 연소합성에 영향을 주는 요인이 된다. 용액연소법은 전구체 용액의 분자 상태 혼합물로부터 빠르게 중간상의 형성 없이 직접 최종상으로 변환시키면서도 매우 미세하고 균일한 분말을 얻을 수 있다.

[0048] 상기 $\text{Na}(\text{Co}, \text{Ag})_2\text{O}_4$ -계산화물은 NaCo_2O_4 에 Ag 가 도핑된 것으로서, NaCo_2O_4 의 기본적 결정구조를 도 1에 나타내었다. NaCo_2O_4 의 단위 셀(unit cell)은 모서리를 공유하는 CoO_2 팔면체의 판을 적층하여 만들어지며, Na 이온은 CoO_2 판 사이에 삽입되어 있는 구조이다. 또한, $a = 2.843 \text{ \AA}$ 과 $c = 10.810 \text{ \AA}$ 의 격자상수의 육방정계 결정구조를 가지고 있다. 상기 NaCo_2O_4 의 단결정에서 큰 열전능과 낮은 비저항이 발견됨으로써 NaCo_2O_4 -계 산화물 열전재료의 연구가 활발히 진행되었고, 높은 열전능의 원인은 현재까지 명확하게 밝혀지진 않았지만, Co 이온의 산화상태의 변화가 중요한 역할을 하는 것으로 여겨진다. 상기 NaCo_2O_4 에서, Co 이온은 $+3$ 가 와 $+4$ 가의 혼합 원자가($+3.5$)를 가지고 있다. 상기 NaCo_2O_4 에 있는 Co 주위에 약간의 전하 변화는 페르미 에너지 근처에

있는 전자구조를 크게 변화시킨다. $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 산화물은 Na의 첨가량에 따라 크게 P3 구조(β 상, $1.1 \leq x \leq 1.2$), P2 구조(γ 상, $1.0 \leq x \leq 1.4$) 및 O3 구조(α 상, $1.8 \leq x \leq 2.0$)의 세 가지 형태의 결정구조를 가지고 있다. P2 구조를 가지는 γ - $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 는 전기전도도가 금속성 거동을 보임에도 불구하고 높은 열전능을 가지고 있으며, 우수한 열전 성능을 가진다고 보고되고 있다.

[0049] 상기 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물은 구형의 다결정 형태로서 제조되며 Ag 첨가에 따라 분말의 크기 변화는 거의 없으며, 상기 합성되는 상기 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물은 약 20 nm 내지 약 40 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 30 nm의 입자 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 예시적 구현예에 있어서, 상기 각 금속의 염은 상기 각 금속의 질산염, 황산염, 할라이드, 탄산염 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 각 금속의 염은 상기 각 금속의 질산염을 포함하는 것일 수 있다.

[0051] 상기 용액연소법에 의한 상기 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물의 제조에 있어서, 상기 전구체 용액은 그에 포함되는 성분들 또는 이들 중 적어도 일부는 산화제로서 작용할 수 있다. 예를 들어, 상기 Na, Co 및 Ag 각각의 염으로서 이들의 질산염을 사용하는 경우 상기 질산염에 포함된 질산 이온(NO_3^-)이 산화제로서 작용할 수 있다. 상기 금속의 질산염들은 각각 그 질산염을 사용하거나 각 금속의 산화물을 질산 용액에 용해시켜 제조된 질산염을 사용할 수 있다.

[0052] 상기 연료는 상기 용액연소법에 있어서 환원제로서 작용할 수 있는 것으로서, 예를 들어, 글루탐산(Glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 요소(urea) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물의 제조 시 Ag도핑에 따라 상기 연료로서 글루탐산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0053] 예시적 구현예에 있어서, 금속의 염들 대 상기 연료의 혼합 몰비율은 0.5 : 1 내지 1 : 0.5 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 각 금속의 질산염을 사용하는 경우, 상기 질산염 대 상기 연료의 혼합 몰비율은 0.5 : 1 내지 1 : 0.5 또는 약 1 : 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이는 산화제로 작용하는 질산 이온과 환원제로 작용하는 연료의 화학양론비가 연소반응 중 열에너지를 제어하는데, 최대에너지는 환원제 : 산화제의 비가 1 : 1인 조건에서 얻어지기 때문이다. 이 조건에서 발열량이 커서 연소반응이 잘 일어나고, 연소과정만으로도 최종 목적의 결정상을 얻기에 적합한 것으로 알려져 있다.

[0054] 상기 전구체 용액은 보다 효과적인 혼합을 위하여 용매를 첨가하여 사용할 수 있고, 예를 들어, 증류수 또는 탈이온수, 아세톤, 알코올, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성된 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 400℃ 내지 850℃에서 하소될 수 있다. 상기 하소 시간은 상기 전구체 용액의 자기폭발로 수득된 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 완전하게 산화물로 전산화시키고 불순물 등을 제거하기에 충분한 온도 범위에서 당업자가 적절히 선택할 수 있으며, 2 시간 이상, 예를 들어, 2 시간 내지 20 시간 정도의 범위에서 상기 전구체가 산화물로 완전히 전환되기에 충분한 시간이면 된다.

[0056] 상기 하소 후에 냉각된 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말을 80 MPa 내지 140 MPa 범위에서 상온 가압 하에서 성형하여 수득된 시편을 700℃ 내지 1100℃에서 1 차 소결할 수 있다. 상기 1 차 소결된 시편을 분쇄하여 다시 80 MPa 내지 140 MPa 범위에서 상온 가압 하에서 성형하여 수득된 시편을 700℃ 내지 1100℃에서 2 차 소결할 수 있다. 상기 하소 및 소결 과정에 의하여 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물의 결정성, 미세구조, 열전 특성 등이 향상될 수 있다. 상기 소결 온도가 700℃ 미만인 경우 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말의 소결이 불완전하여 충분한 결정성을 얻을 수 없고, 상기 소결 온도가 1100℃ 초과이면 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물 분말의 결정립 성장이 너무 크게 되어 입자의 균일성이 저하될 수 있다. 상기 각 소결 시간은 당업자가 적절히 선택할 수 있으며, 2 시간 이상, 예를 들어, 2 시간 내지 20 시간 정도의 범위에서 상기 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물을 소결시킬 수 있다. 예시적 구현예에 있어서, 소결 효과를 더욱 향상시키기 위하여, 상기 2 차 소결 온도를 상기 1 차 소결 온도보다 높게 할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 일 구현예에 있어서, 상기 1 차 소결 및 2 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co},\text{Ag})_2\text{O}_4$ -계 산화물의 결정 구조는 XRD에 의하여 분석

할 수 있으며, 상기 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x})_2\text{O}_4$ -계 산화물의 결정 구조는 육방정계 P2 구조($a = 2.843 \text{ \AA}$, $c = 10.810 \text{ \AA}$)를 가질 수 있다. 상기 1, 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편은 약 200 ? 300 nm 크기의 결정립들이 모여서 하나의 큰 결정립 형태로 존재하는 것을 주사전자현미경 사진으로 확인할 수 있다. 이러한 현상은 분산이 완전히 되지 않고 뭉쳐 있던 분말들이 소결 시 하나의 결정립 형태로 소결이 되었다고 판단된다. 저배율에서 관찰되는 모든 시편의 미세구조는 판상의 형태를 띄고 있으며, Ag의 첨가량이 증가함에 따라 그 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 1 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 시편에 비하여 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 시편의 결정립의 크기가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 또한, 1, 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편의 기공도와 관련하여, 도핑되는 Ag 함량이 증가할수록 기공도는 감소하며, 1 차 소결한 시편에 비하여 2 차 소결한 시편의 기공도가 작은 것을 확인할 수 있다. 1, 2 차 소결한 시편의 기공도는 각각 약 15.6 ? 30.5% 와 13.1 ? 29.1% 이다.

[0058] 일 구현예에 있어서, 상기 1, 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편의 열전특성과 관련하여, 온도변화에 따른 전기전도도를 측정하여 상기 열전특성을 확인할 수 있다. 도핑되는 Ag의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가한다. 이는 두 가지로 해석이 가능하다. 첫째, Ag의 치환이 정공의 농도를 증가시켰기 때문에 전기전도도가 향상되었다고 해석할 수 있다. 둘째, 첨가된 Ag가 소결시 결정립 성장과 기공도 감소를 일으켰기 때문이다. 전하 산란의 중심체로 작용하는 결정립계 면적과 기공도의 감소는 전기전도도를 증가시키는 원인이 된다. 또한 1 차 소결한 시편에 비하여 2 차 소결한 시편의 전기전도도가 더 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 기공도의 감소, 제 2 상의 감소 또는 소멸, 결정립 성장 때문이라고 생각한다.

[0059] 상기와 같이 합성되는 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 열전재료에 대하여 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 및 XRD 등을 사용하여 그 크기, 형태, 결정 구조 등 미세구조를 분석할 수 있다. 또한, 상기 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 열전재료의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정할 수 있다. 상기 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 열전재료의 열전 특성은 도 11에 나타난 것과 같은 장비를 이용하여, 예를 들어, 773 K 내지 1073 K의 온도에서 전기전도도 및 열전능을 동시에 측정할 수 있다.

[0060] 일 구현예에 있어서, Ag로 도핑된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편의 전기 전도도는 Ag 이온의 첨가로 크게 증가할 수 있으며, 측정 온도 구간에서 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 감소하는 금속성 거동을 보일 수 있다. 상기 Ag의 첨가는 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 시편의 기공도를 감소시키고, 결정립 크기와 정공의 농도를 증가시켜 전기전도도를 크게 증가시키는 경향이 있다. 또한, Ag가 첨가된 모든 시편은 측정 온도 구간에서 NaCo_2O_4 에 비해 더 큰 열전능을 보인다. 1 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편에 비해 2 차 소결한 시편의 열전 특성이 더 우수한 결과를 보인다.

[0061] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

[0062] **용액연소법을 이용한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 열전재료의 합성**

[0063] 출발원료로서 (주)고순도화학의 NaNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 및 AgNO_3 등의 질산염을 사용하였으며, 이들의 순도는 각각 99%, 99.9%, 99.9%, 99.9%, 및 99% 이었다. 환원제로서 작용하는 연료로서 99% 순도를 가지는 글루탐산(glutamic acid, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$)을 사용하였다. $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 산화물 열전재료의 제조를 위해 사용 원료를 조성에 맞게 칭량하였다 ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ 및 0.25 인 각 샘플의 제조). 상기 준비한 질산염을 증류수에 넣어 용해시켰으며, 환원제(연료)를 100°C 이상의 끓는 증류수에 넣어 용해시켰다. 용해된 질산염 수용액과 환원제 수용액을 도 2 에서와 같이 비이커에서 혼합한 후, 4 내지 5 시간 동안 250°C 내지 300°C 에서 순간적인 자기폭발까지 가열하였다. 합성시 모든 조성의 산화제(질산염)와 환원제(연료)의 비는 1 : 1 로 고정하였다. 자기폭발을 일으켜 합성된 분말을 800°C 에서 12 시간 동안 하소하였다. 하소한 분말, 지르코니아 볼과 에틸 알코올(ethyl alcohol)을 지르코니아 용기에 넣고 유성 밀(planetary mill)을 이용하여 350 rpm에서 3 시간 30분 동안 분쇄를 하였다. 분쇄한 분말을 60°C 의 건조기에서 24 시간 동안 건조한 후, 체거름을 통해 분

말을 얻고, 체거름한 분말을 직경 20 mm 몰드에 넣어 137 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형한 시편을 알루미늄 기판 위에 놓고 소성로에서 10 °C/min의 승온속도로 900°C까지 가열한 후에 이 온도에서 12 시간 동안 유지하여 1 차 소결한 후 상온까지 로냉시킨 후 재분쇄 한 후 137 MPa의 압력으로 재성형한 후 다시 10 °C/min의 승온속도로 900°C까지 가열한 후에 이 온도에서 12 시간 동안 유지하여 2 차 소결한 후 상온까지 로냉시켜 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 산화물 열전재료 시편을 제조하였다.

[0064] 합성된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 의 미세구조 분석

[0065] 합성 분말과 에탄올을 유리병(vial)에 넣고, 초음파를 이용하여 1 내지 30 분간 분산시킨 후 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM, JEOL JEM-2100F)을 사용하여 크기, 형태 등 미세구조를 분석하였다.

[0066] 도 3은 용액연소법으로 합성한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 분말의 투과전자현미경 사진을 나타내었다. 합성한 모든 분말은 구형의 다결정 형태이며, Ag 첨가로 인한 분말의 크기 변화는 거의 없었다. 합성한 분말은 20 내지 30 nm의 크기를 보이고 있다.

[0067] 합성된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 의 밀도 측정

[0068] 상기한 바와 같이 제조되어 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 분말의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다. 비커에 증류수와 시편을 넣은 후 100°C에서 대략 3 시간 동안 가열하여 증류수가 시편의 기공에 충분히 침투하게 하였다. 이후 로냉하여 아래 식을 이용하여 부피 밀도를 계산하였다:

$$\text{부피 밀도} = \frac{W}{(W + P) - (W + P)_1} \times \rho_1$$

[0069] 여기서, W는 시료의 무게(g)이고, P는 증류수의 무게(g)이고, $(W + P)_1$ 은 시편을 증류수에 함침시킨 후, 이 액체와 시편을 포함하는 물질의 무게(g)이고, ρ_1 은 증류수의 밀도(0.9973 g/cm³)이다.

[0071] 합성된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 의 결정구조 및 미세구조 분석

[0072] 상기한 바와 같이 제조되어 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 소결체에 대하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi: S-4700)을 이용하여 결정립 크기, 기공의 분포 등을 분석하였다. 상기 소결체를 압축 방향에 수직으로 파단하여 저배율에서의 미세구조를 분석하였다. 또한 고배율에서의 미세구조를 분석하기 위해 열에칭(thermal etching)을 하였으며, 이를 위해 시편의 표면을 연마한 후, 연마시편을 알루미늄 기판 위에 놓고 소성로에서 10 °C/min의 승온속도로 750°C까지 가열한 후, 이 온도에서 20분 동안 유지하고 상온까지 로냉시켰다. X-선 회절기(Rigaku : DMAX 2500)를 사용하여 10° 내지 70° 의 각도에서 Cu-Target(파장: 1.54056 Å)을 이용하여 소결체의 결정구조를 분석하였다.

[0073] 상기한 바와 같이 1, 2 차 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편의 X-선 회절 패턴 결과를 각각 도 4 및 도 5에 나타내었다. 상기 소결체의 주상은 육방정계 P2 구조($a = 2.843$ Å, $c = 10.810$ Å)를 가지고 있다. 1 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 시편의 경우 Na_2CO_3 , NaCoO_2 , AgCoO_2 , 및 Ag_2O 의 제 2 상의 피크들이 생성된 것을 볼 수 있었으나, 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 시편에서는 뚜렷한 제 2 상의 감소를 확인할 수 있다.

[0074] 상기한 바와 같이 1, 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편을 저배율에서 관찰한 주사전자현미경 사진을 도 6 및 도 7에 각각 나타내었으며, 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{O}_4$ 시편을 고배율에서 관찰한 주사전자현미경 사진을 도 8에 나타내었다. 도 8에 있어서, 고배율에서 200 내지 300 nm 크기의 결정립들을 볼 수 있다. 또한 1 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 시편에 비하여 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 시편의 결정립의 크기가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 도 9 및 표 1에 1, 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편의 Ag 함량에 따른 기공도를 나타내었다. Ag 함량이 증가할수록 기공도는 감소하며, 1 차 소결한 시편에 비하여 2 차 소결한 시편의 기공도가

작은 것을 확인할 수 있다. 1, 2 차 소결한 시편의 기공도는 각각 15.6 내지 30.5% 와 13.1 내지 29.1% 이다. 도 10은 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{O}_4$ 시편의 구성 원소 맵(map)이며, 모든 구성 원소는 전체적으로 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

[표 1] 900℃에서 소결된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ 시편들의 기공도

Ag(x) 함량	1 차 소결된 시편의 기공도(%)	2 차 소결된 시편의 기공도(%)
0	30.5	29.1
0.1	27.0	24.5
0.15	24.2	20.7
0.2	21.7	16.8
0.25	15.6	13.1

합성된 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 열전재료의 열전 특성 분석

열전 특성 측정을 위해 제작한 장비를 이용하여 773 K 내지 1073 K의 온도에서 전기전도도 및 열전능을 동시에 측정하였고, 상기 장비를 도 11에 나타내었다. 도 11을 참조하면, 소결체를 저속 다이아몬드 절단기로 $4 \times 4 \times 20$ (mm) 크기의 바(bar)로 가공한 후, 네 줄의 홈을 만들어 각 홈에 백금선(직경 0.3 mm)을 감고 시편의 양 끝 홈의 가운데에 구멍을 뚫어 K-타입 써모커플을 접촉시키고, 두 홈간의 온도차를 측정하였다. 전기전도도는 4 단자법으로 측정하였으며, 100 mA의 전류를 흘려주고 그때의 전압을 측정한 후, 역방향으로 다시 한번 측정한 후에 아래 식을 이용하여 각각의 값을 도출한 후 평균값을 구하였다.

$$\sigma = \frac{d}{L \times t} \cdot \frac{I}{V}$$

여기서, $L \times t$ 는 시편의 단면적(cm^2), d 는 양쪽 백금선 사이의 거리(cm), I 는 전류(mA)를 나타내며, V 는 전압(mV)을 나타낸다. 열전능은 시편의 한쪽 끝에 Ar 가스를 흘려보냈을 때 발생하는 시편에서의 온도차(ΔT)와 그에 따른 기전력(ΔV)을 이용하여 측정하였다. 이 때 시편양단의 온도차는 3 K 내지 5 K 로 조절하였다.

도 12 및 도 13은 1, 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편의 온도변화에 따른 전기전도도를 각각 보여주고 있다. Ag의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하였음을 확인할 수 있다. 이는 두 가지로 해석이 가능하다. 첫째, Ag의 치환이 정공의 농도를 증가시켰기 때문에 전기전도도가 향상되었다고 해석할 수 있다. 둘째, 첨가된 Ag가 소결시 결정립 성장과 기공도 감소를 일으켰기 때문이다. 전하 산란의 중심체로 작용하는 결정립계 면적과 기공도의 감소는 전기전도도를 증가시키는 원인이 된다. 또한 1차 소결한 시편에 비하여 2차 소결한 시편의 전기전도도가 더 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 기공도의 감소, 제 2 상의 감소 또는 소멸, 결정립 성장 때문이라고 생각한다.

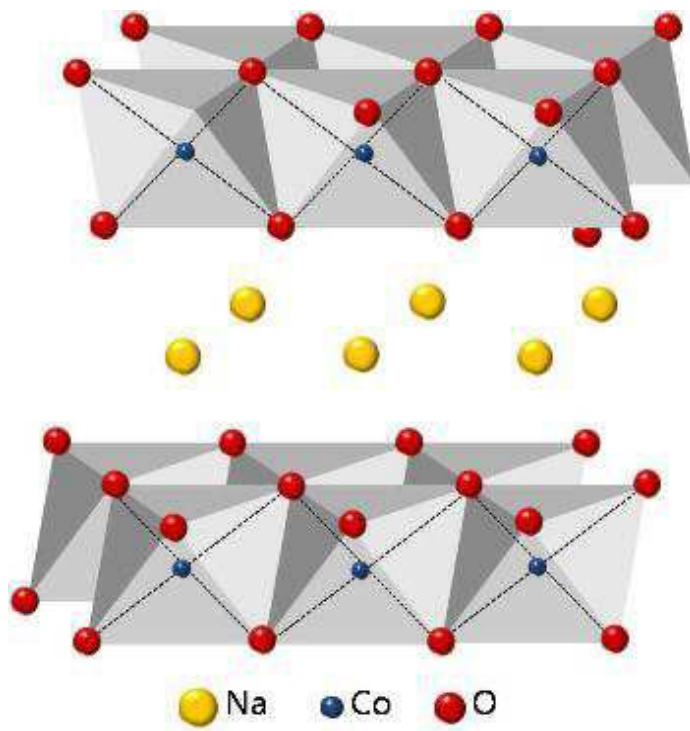
도 14 및 도 15는 1, 2차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 시편의 온도변화에 따른 열전능의 변화를 각각 보여주고 있다. Ag를 첨가한 시편의 열전능은 첨가하지 않은 시편의 열전능보다 더 큼을 알 수 있다.

도 16 및 도 17은 앞에서 언급한 전기전도도와 열전능의 결과로부터 산출한 1, 2 차 소결한 시편의 출력인자 값을 각각 보여주고 있다. 최대 출력인자의 값은 2 차 소결한 $\text{Na}(\text{Co}_{0.8}\text{Ag}_{0.2})_2\text{O}_4$ 시편에서 얻었으며, 1073 K에서 $1.76 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2} \text{ m}^{-1}$ 이다.

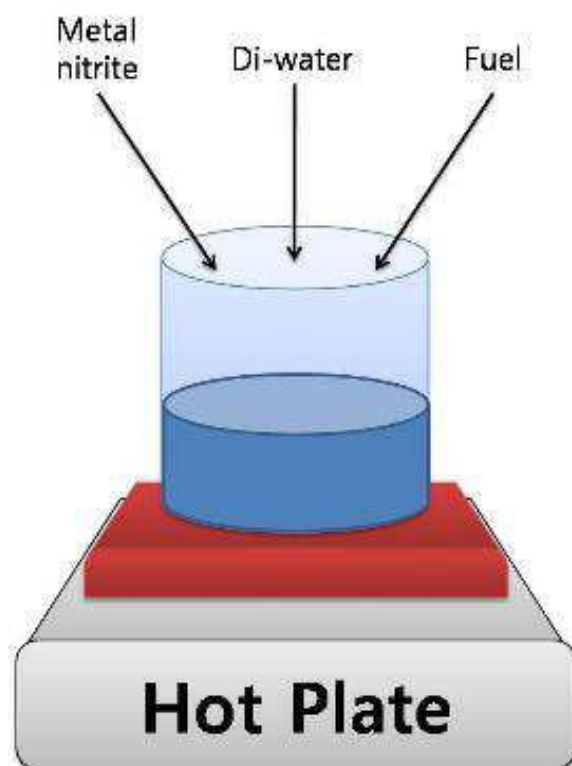
이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

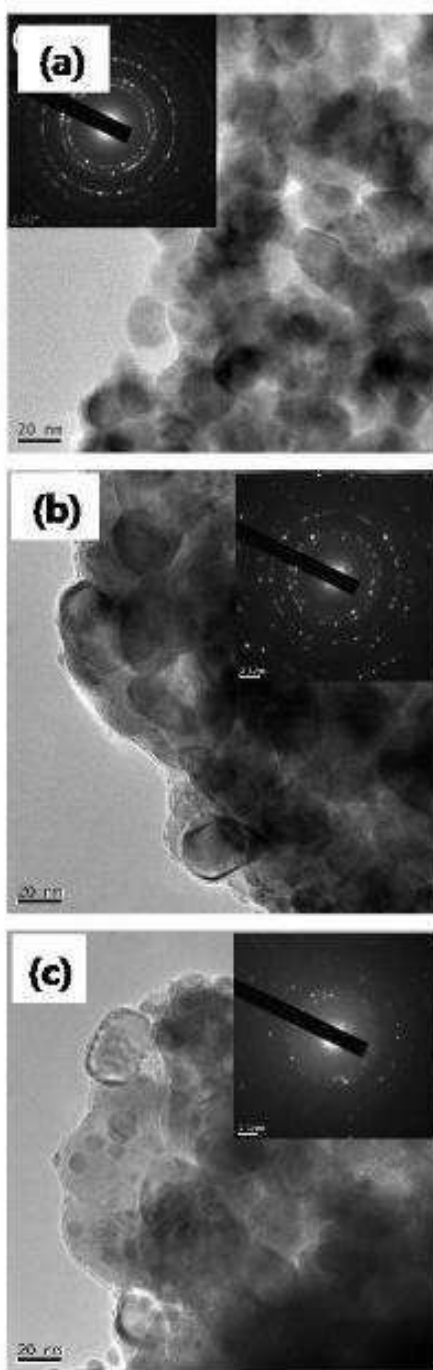
도면1



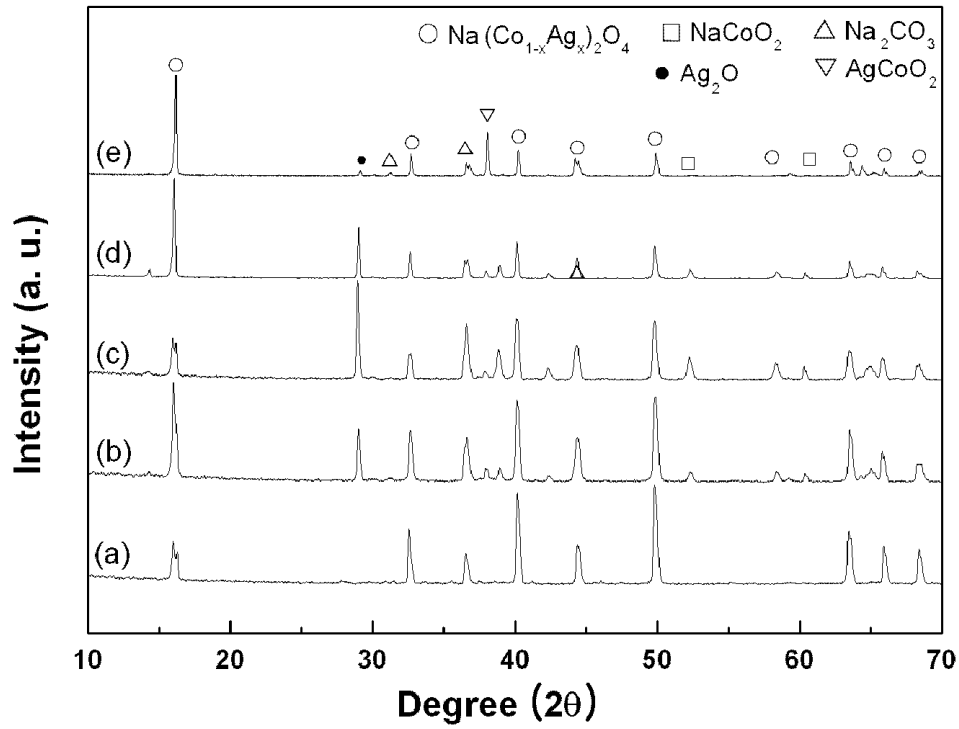
도면2



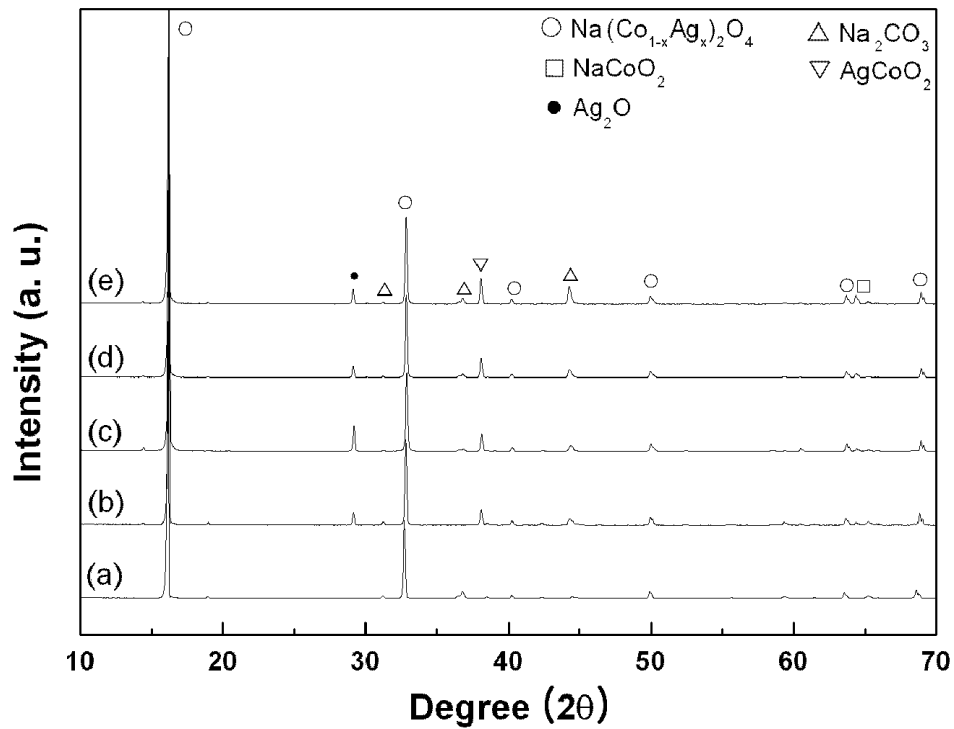
도면3



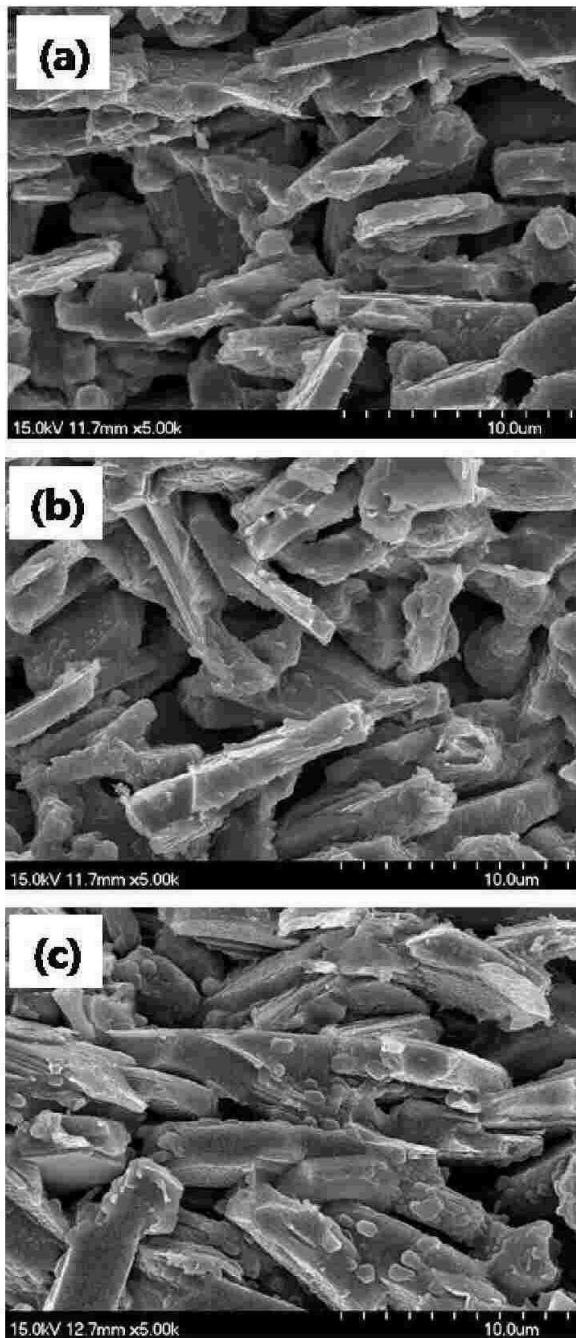
도면4



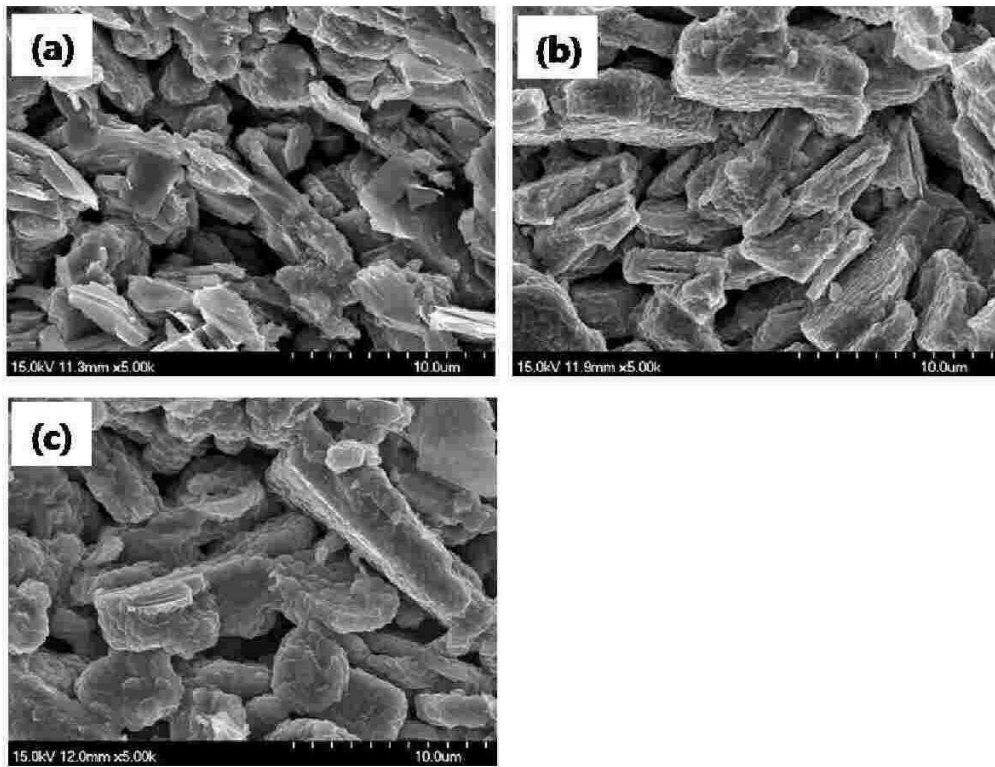
도면5



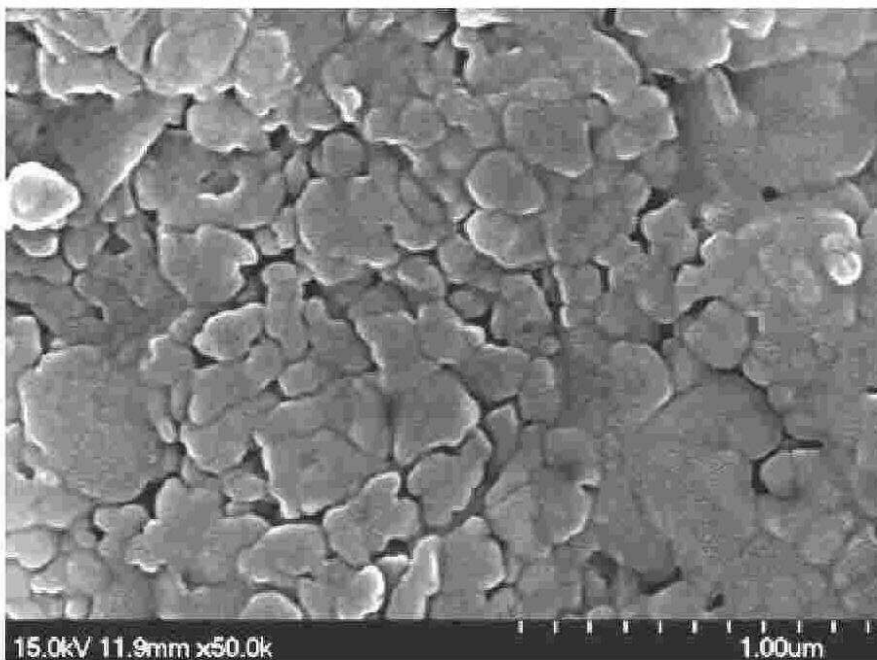
도면6



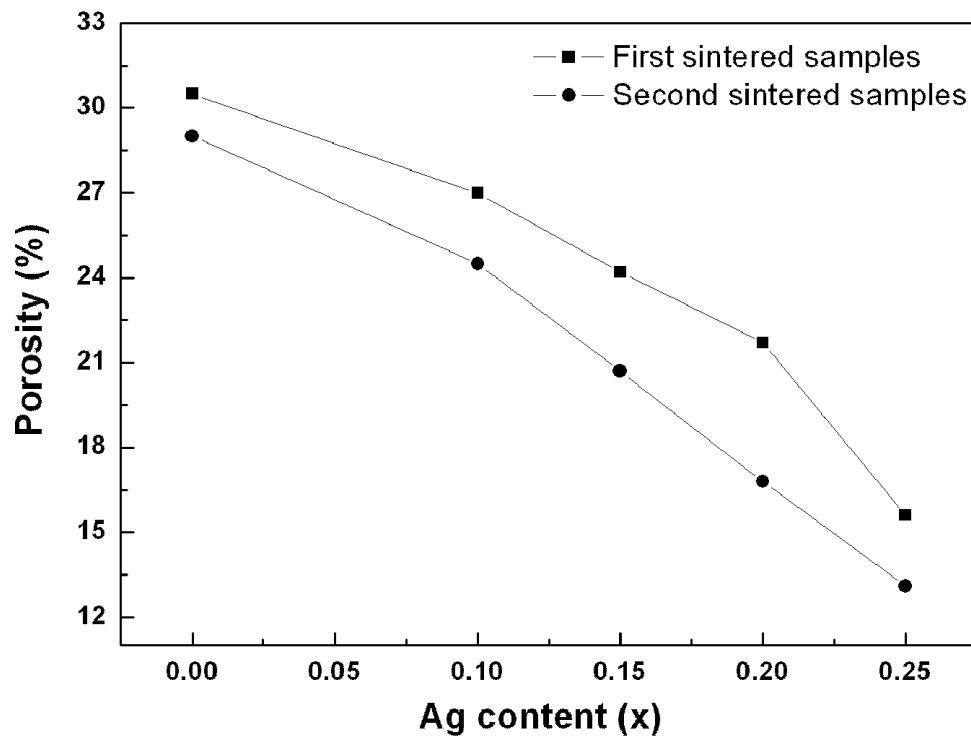
도면7



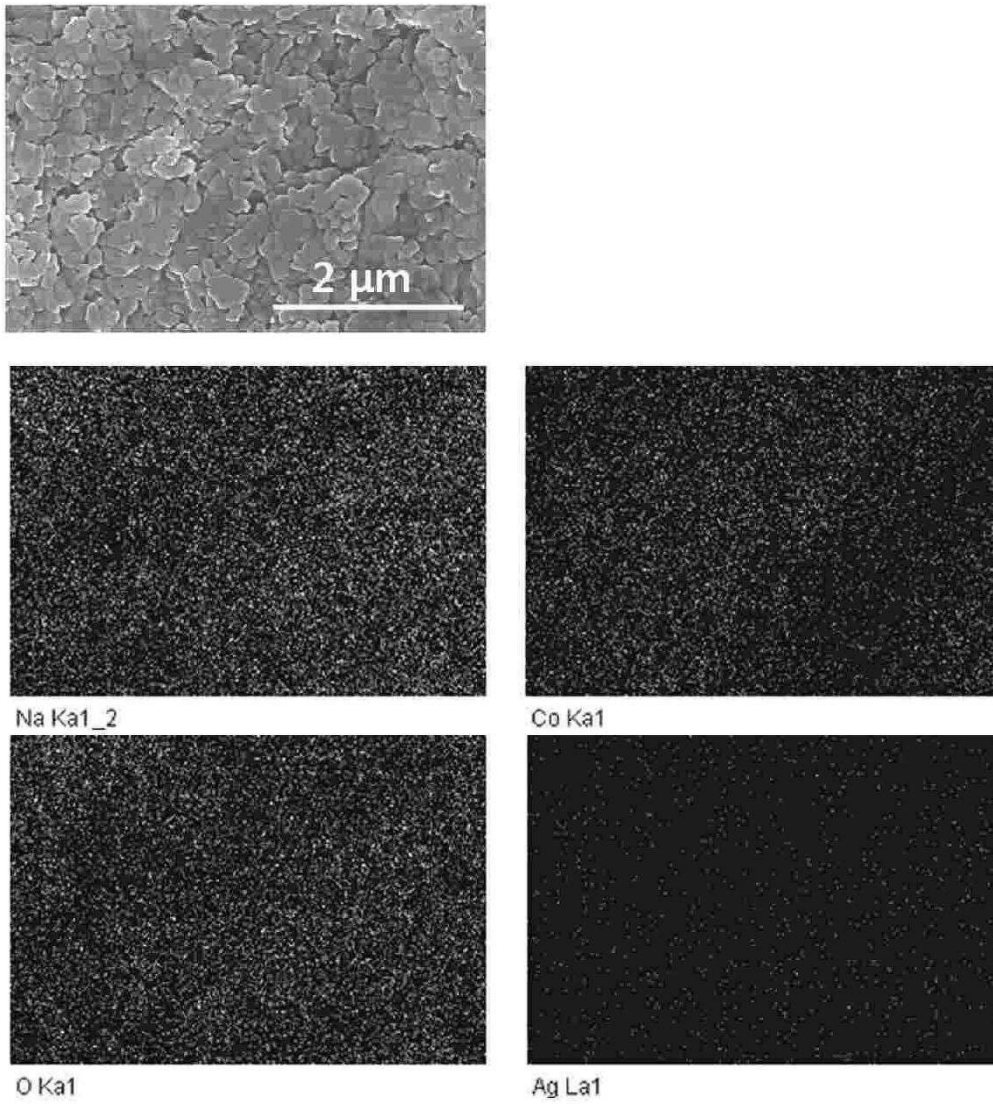
도면8



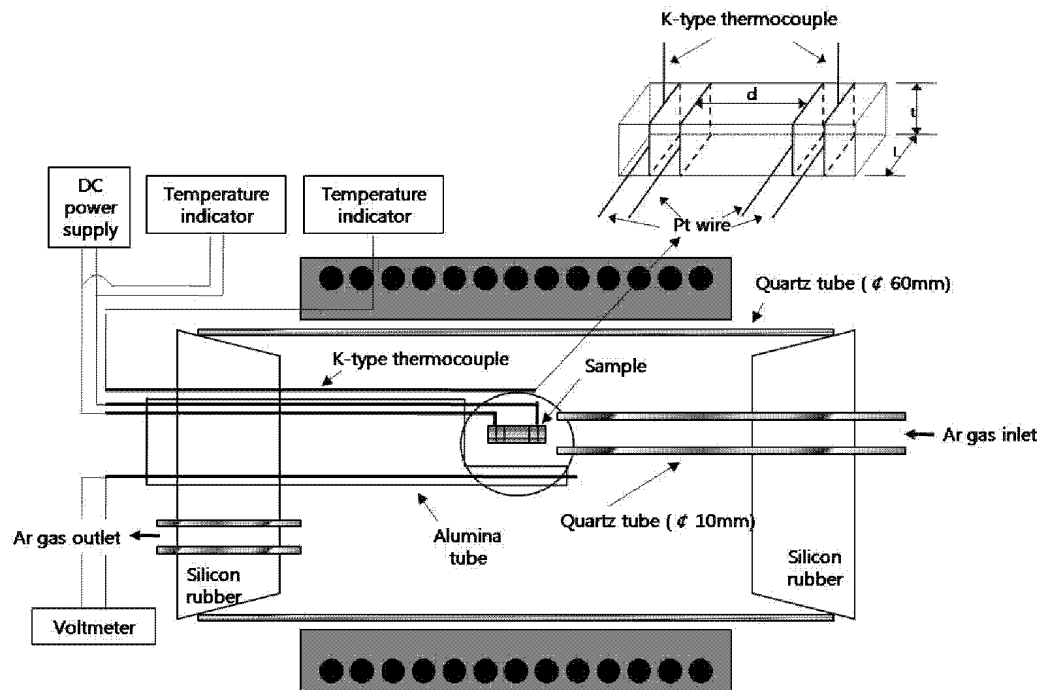
도면9



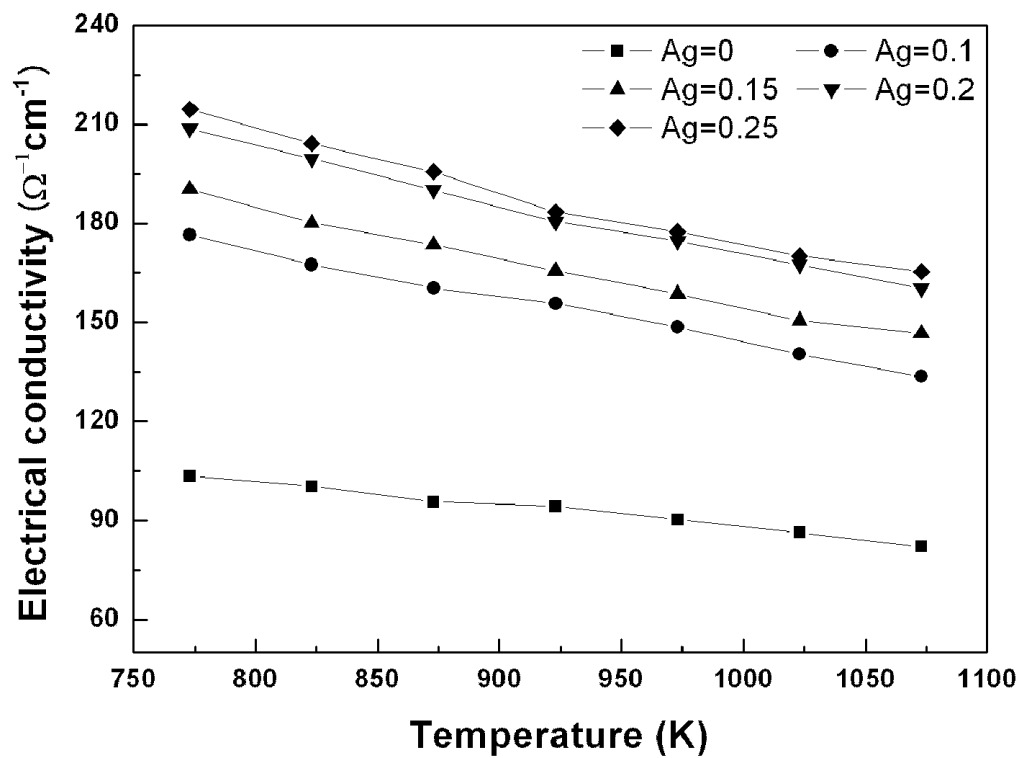
도면10



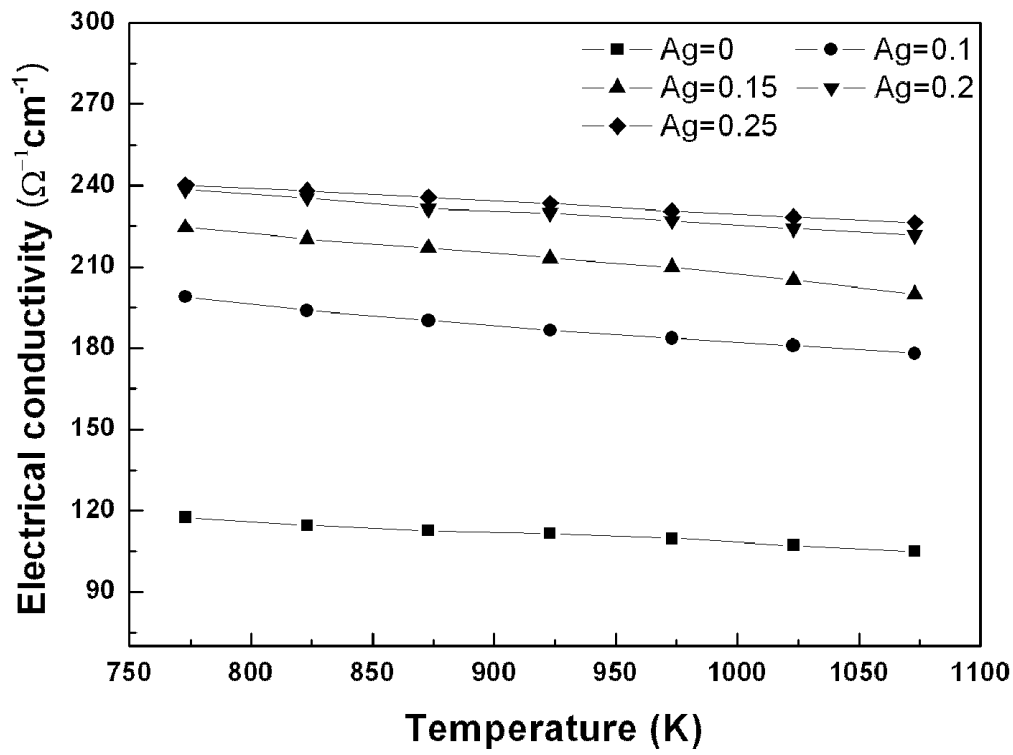
도면11



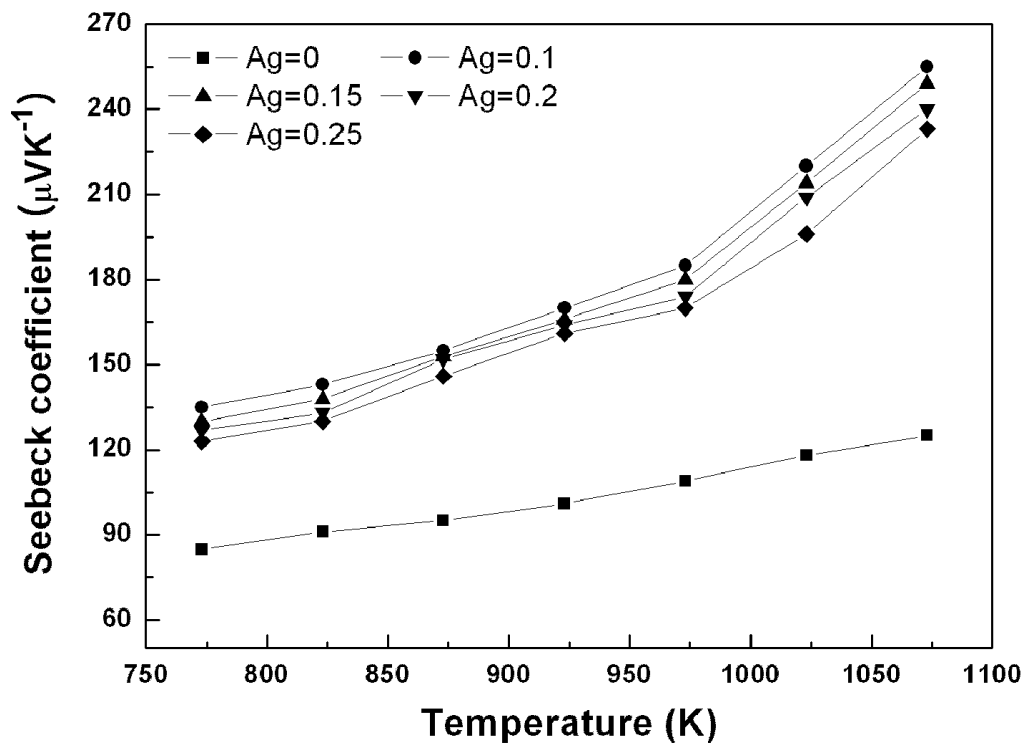
도면12



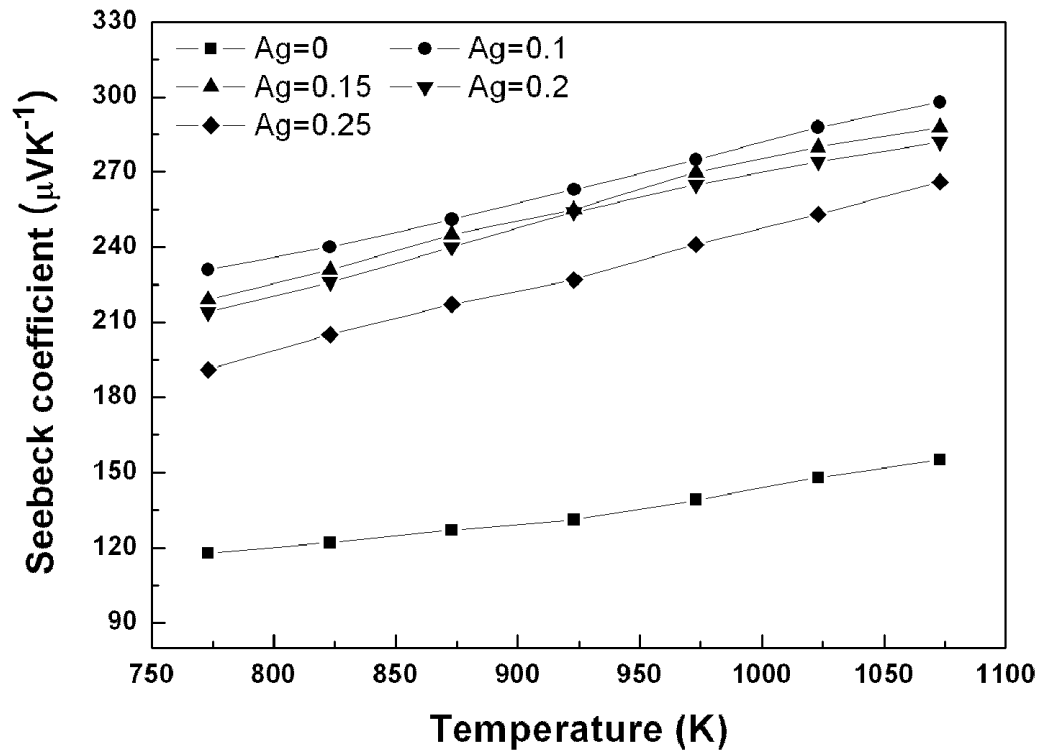
도면13



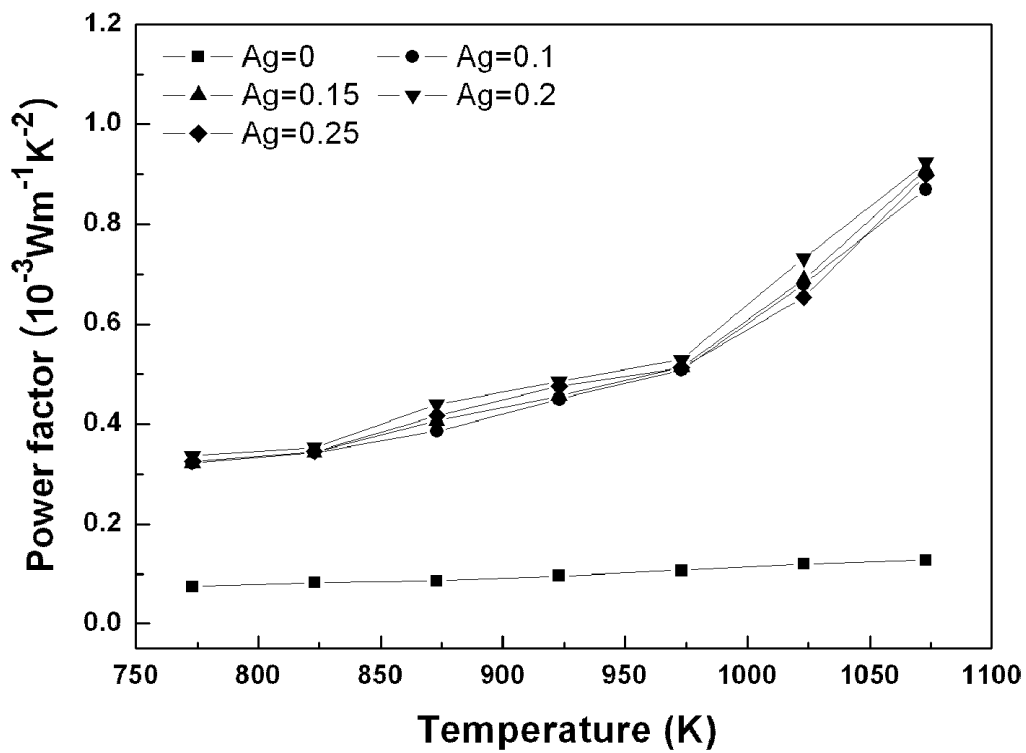
도면14



도면15



도면16



도면17

