A Brief Review of CoSb₃-based Thermoelectric Materials and Modules for Mid-Temperature Power Generation

Woo Hyun Nam^{1†}, Jung Young Cho¹

¹Energy Efficiency Materials Center, Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

중온 발전용 CoSb₃계 열전소재 및 모듈화 기술 동향

남우현^{1†}, 조종영¹

¹한국세라믹기술원 에너지환경본부 에너지효율소재센터

(Received May 18 2021; Revised May 31 2021; Accepted May 31 2021)

Abstracts

To solve the global energy problems, investigating renewable and environmentally friendly energy resources has considerable significance. Thermoelectric materials and modules have gained considerable attention because they can directly convert waste heat into electric power while leaving no environmental pollution. The performance of the thermoelectric materials can be determined using the dimensionless figure of merit, ZT . However, trade-off relationships between the thermoelectric parameters (electrical conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity) have hindered significant improvement of ZT over the decades. Therefore, independent control of the charge and phonon transports is of great importance. In this respect, CoSb₃-based skutterudites showing PGEC (phonon-glass electron-crystal) properties are considered to be promising thermoelectric materials for mid-temperature power generation. In this paper, we review the current status of research in the fields of CoSb₃-based thermoelectric materials and modularization techniques.

Keywords: Thermoelectric, Energy conversion, Skutterudite, Module

[†]Corresponding Author: whnam@kicet.re.kr

Fig. 1. Schematic diagrams of (a) the Seebeck effect for power generation and (b) the Peltier effect for refrigeration. Reproduced from Shi et al. *Chem. Rev.* 2020;120:7399–7515, with permission of American Chemical Society [1].

1. 서론

국제 사회는 온실가스로 인한 기후변화 문제의 심각성을 인식하고 이에 대응하기 위해 교토의정서(1997년)와 파리협정(2015년)을 채택하여 온실가스 배출에 대한 규제를 진행하고 있다. 국내에서도 이러한 국제 정세에 발맞춰 '2050 탄소중립 추진 전략'을 발표하여 2050년까지 탄소 순배출량이 0이 되는 탄소중립 사회의 실현을 위해 노력을 기울이고 있다. 이에 따라 다양한 신재생 에너지 및 에너지 활용 고효율화 기술 개발이 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서도 수송 장치 및 산업 현장에서 발생하는 폐열을 효과적으로 회수하여 전기에너지로 재생할 수 있는 열전 변환(thermoelectric conversion) 기술이 큰 각광을 받고 있다.

열전효과는 열과 전기가 고체 상태의 소재 내에서 직접적·가역적으로 변환되는 현상으로, 높은 에너지를 가지는 열원 영역의 전하가 저온 영역으로 이동하면서 유발하는 열기전력(thermopower)에 의해 전류가 흐르게 되는 제벡(Seebeck) 효과(Fig. 1(a))와 전류의 흐름에 의해 전하가 열을 가지고 이동하면서 능동 냉각을 구현하는 펠티어(Peltier) 효과(Fig. 1(b))에 기반한다.¹⁾ 열

Fig. 2. Schematic illustration of thermoelectric module. The n-type and p-type thermoelectric materials (yellow and purple) are connected electrically in series using a stack of metallic contact layers. The metalized thermoelectric legs are soldered between two substrates, which are typically made of ceramics. Adapted from He et al. *Adv. Mater. Technol.* 2018;3:1700256, with permission of Wiley [2].

전 에너지 변환은 n 및 p형 반도체 열전소재가 직렬로 연결되어 있는 열전모듈의 형태로 구현되며, 절연기판-전극-n 및 p형 열전소재-전극-절연기판의 간단한 구조로 구성되어 있다(Fig. 2).²⁾ 열전 모듈의 효율(η)은 Eq. 1과 같이 표현되는데,

Fig. 3. (a, b) Interdependent relation of Seebeck coefficient (S), electrical conductivity (σ), and the electronic (κ_E) and lattice (κ_L) thermal conductivity for different charge carrier concentrations. Reproduced from He et al. *Adv. Electron. Mater.* 2018;4:1800248, with permission of Wiley [3]. (c) Evolution of the maximum ZT values. Reproduced from Zhu et al. *Adv. Mater.* 2017;29:1605884, with permission of Wiley [4].

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (\text{Eq. 1})$$

여기서 T_H 는 고온부 온도, T_C 는 저온부 온도, ZT 는 열전소재의 성능을 나타내는 열전성능지수 (dimensionless thermoelectric figure of merit)이다. 높은 열전 변환 효율을 가지는 모듈을 얻기 위해서는 고온부와 저온부의 온도차가 커야하며 열전모듈을 구성하는 열전소재의 ZT 가 높아야 한다. 열원은 외부 조건의 영향을 많이 받기 때문에 무엇보다도 높은 ZT 를 가지는 열전소재를 확보하는 것이 중요하다. ZT 는 Eq. 2와 같이 표현되며,

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (\text{Eq. 2})$$

여기서 S 는 제벡계수, σ 는 전기전도도, T 는 절대온도, 그리고 κ 는 열전도도를 나타내는데, $S^2 \sigma$ 는 파워팩터(power factor)라고 표현한다. 따라서 열전소재의 성능을 향상하기 위해서는 높은 파워팩터와 낮은 열전도도를 동시에 구현해야 한다. 하지만 Fig. 3(a)처럼 전기전도도 ($\sigma = nq\mu$, 여기서 q 는 전하량, μ 는 이동도)는 캐

리어 농도에 비례하는 관계를 가지는 반면, 제벡계수는

$$\text{Pisarenko relation} (S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3qh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}), \text{ 여기서 } k_B$$

는 볼츠만 상수, m^* 는 유효질량, n 은 캐리어 농도에 의해 캐리어 농도에 반비례한다. 한편 Fig. 3(b)와 같이 열전도도는 전자에 의한 열전도도(κ_E)와 격자 진동에 의한 열전도도(κ_L)의 합으로 표현되는데, Wiedemann-Franz law($\kappa_E = L\sigma T$, 여기서 L 은 로렌츠 넘버)에 의해 전자에 의한 열전도도는 전기전도도와 비례한다.³⁾ 이와 같이 캐리어 농도에 대한 제벡계수, 전기전도도, 열전도도 간의 trade-off 관계는 ZT 향상에 큰 제약 중의 하나로 작용하고 있다. 열전소재가 개발된 이래로 2000년 까지는 $ZT=1.0$ 정도의 수준에 머물렀으나, 그 이후 나노 기술을 기반으로 하여 trade-off 관계를 뛰어넘어 ZT 를 구성하는 인자들을 동시에 제어하는 기술이 개발됨에 따라 최근에는 $ZT=2.0$ 이상을 소재들이 보고되고 있다(Fig. 3(c)).⁴⁾

ZT 는 온도의 함수로써 각 열전소재는 우수한 열전특성을 나타내는 온도 범위가 정해져있기 때문에 사용 온도 대역에 따라 저온용(300~500 K), 중온용(500~900 K) 및 고온용(900 K 이상)으로 구분할 수 있다(Fig.

Fig. 4. Temperature dependence of ZT values for some typical classes of (a) n-type and (b) p-type bulk thermoelectric materials. Reproduced from Zhu et al. *Adv. Mater.* 2017;29:1605884, with permission of Wiley [4].

4).⁴⁾ 수송 및 산업 분야에 존재하는 대부분의 폐열은 중온 영역에 해당하기 때문에, 에너지 고효율화 달성을 위해 중온 영역의 폐열을 효과적으로 회수할 수 있는 고성능 중온용 열전소재를 개발하는 것이 중요하다. 현재 유일하게 상용화된 Bi_2Te_3 는 상온 근방에서는 우수한 열전특성을 보이지만, 낮은 열적 안정성으로 인해 중온 영역에 적용하는 데에는 무리가 있고, 고가이면서 독성 및 희유원소인 Te가 함유되어 있다. 또한 PbTe계 및 SiGe계 열전소재는 각각 중온 및 고온 영역에서 높은 ZT 를 보이지만, 가격 및 환경적 문제가 상용화에 걸림돌이 되고 있다.

MX_3 ($M = \text{Co}, \text{Rh}$, 또는 Ir ; $X = \text{P}, \text{As}$, 또는 Sb)의 화학식으로 표현되는 skutterudite(SKD)계 소재는 단위격자 내에 두 개의 void를 포함하고 있어, 다른 원자들과는 독립적으로 진동하는 rattler라 불리는 이종원자를 void에 채워 rattling 효과를 통해 격자 열

Fig. 5. Crystal structure of CoSb_3 with Co in blue, Sb atoms in gold, and rattler atoms (rattler) in light blue. Reproduced from *Chem. Mater.* 2017;29:1156–1164, with permission of American Chemical Society [5].

전도도를 감소시킬 수 있다(Fig. 5).⁵⁾ SKD계 소재는 PGEC(Phonon–Glass Electron–Crystal, 포논의 움직임은 차단하고(Phonon–Glass) 전하의 이동은 방해하지 않게 하여(Electron–Crystal) σ/κ 비율의 증대를 통해 ZT 향상 전략)의 실현을 통해 열전성능을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 특히 SKD계 소재 중에서도 CoSb_3 는 0.2 eV의 적절한 밴드갭 에너지와 높은 캐리어 이동도를 가지고 있고 구성 원소 중에서 유해 및 희유원소를 포함하지 않아 중온용 열전소재로 적합하다. CoSb_3 계 소재에서 rattling 효과의 극대화를 위해 rattler 종류 및 최적 filling fraction을 탐색하기 위한 다양한 연구가 진행되었는데,^{6,7)} 최근에는 rattling 효과와 더불어 나노구조의 도입을 통해 포논을 산란시켜 열전도도를 제어하는 연구도 함께 진행되고 있다. 본 원고에서는 나노구조 기반 CoSb_3 계 소재의 연구 동향 및 모듈에서의 확산 및 산화 방지 기술에 대해 소개하고자 한다.

Fig. 6. Electron probe microanalysis (EPMA) In maps in samples with different nominal compositions. (a) $\text{In}_{0.225}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.925}$, (b) $\text{In}_{0.30}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.90}$, (c) $\text{In}_{0.30}\text{Co}_{4.2}\text{Sb}_{11.7}$ and (d) $\text{In}_{0.30}\text{Co}_{3.8}\text{Sb}_{12.1}$. Crystal structure of CoSb_3 with Co in blue, Sb atoms in gold, and rattler atoms (rattler) in light blue. Adapted from *Energy Environ. Sci.*, 2014;7:812–819, with permission of Royal Society of Chemistry [10].

2. CoSb₃계 열전소재 기술 동향

먼저, CoSb₃계 소재의 구성 원소들이 제조 공정 중 일어나는 반응으로 자발적으로 생성되는 2차상을 통해 열전도도를 제어하여 ZT 를 향상시킨 연구에 대해 소개한다. 2019년에 W. Li는 Co 자리에 Fe를 도핑하고 Yb를 rattler로 첨가한 n형 $\text{Yb}_x\text{Co}_{4-y}\text{Fe}_y\text{Sb}_{12}$ ($x=0.25-0.5$, $y=0.1-0.5$) 조성의 샘플을 합성하였다.⁸⁾ Fe 도핑을 통해 Yb의 FFL(Filling Fraction Limit)가 0.3에서 0.5로 증가하는 한편, Yb의 FFL 이상 첨가된 경우에는 10 nm 정도의 크기를 가지는 YbSb_2 이차상이 형성되었다. Rattling 효과를 비롯하여 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ mass/valence fluctuation 및 YbSb_2 2차상에서의 포논 산란을 통고 상온에서 2.0–2.5 W/mK, 600 K에서 1.75 W/mK의 열전도도 및 780 K에서 $ZT=1.34$ 를 보고하였다. 2014년에 J.W. Graff는 Pr이 rattler로 함유된 $\text{Pr}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

($0 < y < 0.8$) 조성의 샘플을 제작하였다.⁹⁾ Pr이 FFL 이상 첨가된 조건에서 결정립계에 Pr 나노입자가 형성되었으며, 800 K에서 $ZT=1.0$ 을 보고하였다. 2014년에 Y. Tang은 In을 rattler로 첨가한 In-Co-Sb system을 제작하였다.¹⁰⁾ In이 FFL 이상 첨가되면 InSb 2차상이 생성된다는 것을 보고하였으며, 이 때 2차상의 형태 및 분포를 EPMA를 통해 분석하였다(Fig. 6). 2차상 생성을 통해 $\text{In}_{0.276}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.9}$ 조성에서 $ZT=1.2$ (750 K)을 달성하였다.

또한, $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 에 Si를 첨가하여 자발적으로 생성되는 CoSi 나노입자를 균일하게 분산하는 기술이 보고되었다. CoSi 함량에 따라서 전기전도도와 제벵계수는 크게 변하지 않지만, 나노입자 표면에서 발생하는 포논의 산란으로 인해 격자 열전도도가 감소하였다. $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/0.05\text{CoSi}$ 샘플에서 $ZT=1.5$ (873 K)을 달성하였다. 추가적으로 CoSi 나노입자는 ZT 상승뿐만 아니라 pinning 효과를 통해 pristine 대비 경도와 인성을 증가하는 효과를 나타내었다.

Fig. 7. (a) Low-magnification TEM of $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. (b) Low-magnification STEM HAADF image of $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/0.05\text{CoSi}$. (c) Nanoscale CoSi precipitates of $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/0.05\text{CoSi}$. Reproduced from *Adv. Energy Mater.*, 2019;9:1902435, with permission of Wiley [11].

Fig. 8. HAADF-STEM image of the p -type $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}/0.56 \text{ vol\% RGO}$ wrapping sample. Adapted from *Energy Environ. Sci.*, 2017;10:183–191, with permission of Royal Society of Chemistry [13].

한편, CoSb_3 계 소재와 탄소나노물질을 복합화하여 결정립계를 제어해서 계면에서 발생하는 포논 산란을 통해 열전도도를 감소시켜 ZT 를 높이려는 연구도 보고된 바 있다. Q. Zhang은 cryogenic grinding technique를 이용하여 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 에 CNT(carbon nanotube)를 분산시켜 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ -CNT 복합체를 제작하였다.¹²⁾ CNT가 추가적인 포논 산란 센터로 작용하여 격자 열전도도를 감소시켜 875 K에서 $ZT = 1.43$ 을 보고하였다.

P. Zong은 n 형 $\text{Yb}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 와 p 형 $\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 에 RGO(reduced graphene oxide)를 첨가하여 전기전도도의 손실 없이 열전도도만 감소시켜 각각 $ZT = 1.51(\text{Yb}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/0.72 \text{ vol\% RGO}, 850 \text{ K})$ 과 $1.06(\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}/1.4 \text{ vol\% RGO}, 700 \text{ K})$ 을 달성하였다(Fig. 8).¹³⁾ RGO가 첨가된 샘플을 이용하여 제작한 모듈에서 8.4%의 변환 효율과 3.8 W의 최대 출력을 달성하였다(ΔT : 577 K, hot side 온도: 873 K, cold side

Fig. 9. SEM images, SEM-EDS line scan profiles, and electrical resistivity profiles taken on the interface between the Fe-Ni metallization layer and n-(left) and p-type SKD legs, respectively, before (a-d) and after (e-h) heat treatment at 773 K for 10 h in a vacuum. Adapted from *ACS Appl. Energy Mater.* 2018;1:1603-1611, with permission of American Chemical Society [15].

온도: 296 K).

3. CoSb_3 계 열전소재 모듈화 기술 연구 현황

CoSb_3 계 열전모듈은 폐열을 회수하기 위해 중·고온의 환경에 노출되어 사용되기 때문에 열안정성에 대한 신뢰성을 향상을 위한 모듈화 기술 개발이 필수적이다.

CoSb_3 계 소재와 전극 물질 간 상호확산에 의하여 금속간화합물이 형성될 수 있는데, 이 금속간화합물은 높은 전기비저항을 가지기 때문에 열전모듈을 장기간 운용 시 초기 출력 특성이 저하되는 문제점이 발생한다. 따라서 열전모듈의 신뢰성 향상을 위해 CoSb_3 계 소재와 전극 물질의 확산을 방지하는 기술이 반드시 필요하다.

M. Gu는 CoSb_3 계 소재의 확산방지막으로 적합

Fig. 10. (a) Temperature dependence of the relative length variation for $\text{Yb}_{0.4}\text{Co}_{3.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Sb}_{12}$, Ti-Al-Si , and Ti-Ni . Aging-time-dependent (b) contact resistivity and (c) shear strength of Ti-Al-Si/CoSb_3 joints and Ti-Ni/CoSb_3 joints. Adapted from *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020;12:44858–44865, with permission of American Chemical Society [16].

한 금속 물질을 탐색하는 연구를 진행하였다.¹⁴⁾ n형 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 분말에는 9 가지의 후보 물질(Ti , V , Cr , Zr , Nb , Mo , Hf , Ta , W)을, p형 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 분말에는 6 가지의 후보 물질(Ti , V , Cr , Zr , Ta , W)을 각각 넣어 소결체를 제작한 뒤, 열처리를 진행(n형은 650°C , p형은 600°C 에서 이를 동안 진공 열처리)하여 열처리 전/후의 CoSb_3 계 소재와 금속 물질 간의 계면 반응 특성에 대해 비교하였다. n형의 경우, W 과 Ta 는 우수한 고온 안정성과 높은 녹는점을 가지고 있어서 열처리 후에도 계면의 두께가 거의 변화가 없는 뛰어난 확산 방지 능력을 보였다. 하지만 W 과 Ta 는 CoSb_3 보다 낮은 열팽창계수(W : $\sim 4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Ta : $\sim 6.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, CoSb_3 : $\sim 9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)를 가지고 있어서 때문에 밀리미터 사이즈의 대면적으로 확산방지막을 제작할 시 크랙이 발생할 수 있으며, 높은 화학적 안정성으로 인해 CoSb_3 계 소재와 bonding을 만들기 힘들다는 단점이 있다. Ti , Zr , V 그리고 Cr 은 상대적으로 낮은 화학적 안정성으로 인해 열처리 후 생성되는 계면 물질의 두께가 $15 \mu\text{m}$ 이상으로 나타났기 때문에 확산방지막으로 부적합하다. Mo , Nb 그리고 Hf 은 열처리 후 $10 \mu\text{m}$ 이하의 두께를 가지는 계면이 생성되었는데, 여기서 Hf 은 높은 가격으로 인해 경제적 문제로 인해 최종적으로 Mo 와 Nb 가 n형 CoSb_3 계 소재의 확산방지막으로 선정되었다. p형의 경우에도 n형과 마찬가지로 W 과 Ta 는 열처리 후에도 계면 물질의 형성이 거의 없어 우수한 확산 방지 능력을 보였으나 위에서 설명한 것과 같은 이유로 확산방지막 후보 물질에

서는 제외되었으며, Cr , V 그리고 Zr 은 두꺼운 계면 물질이 형성되었다. Ti 은 열처리 후에도 $10 \mu\text{m}$ 이하의 두께를 가지는 계면 물질이 관찰되었으며 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 소재와의 열팽창계수도 잘 맞기 때문에 p형 CoSb_3 계 소재의 확산방지막으로 적합하다고 보고하였다.

S. H. Park은 Fe-Ni 합금을 $n((\text{Mm}, \text{Sm})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12})$, $ZT_{\text{max}}=0.9 @ 773 \text{ K}$ 및 p형 $\text{CoSb}_3(\text{DD}_y\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12})$, $ZT_{\text{max}}=0.7 @ 773 \text{ K}$ 의 확산방지막으로 적용하는 기술을 소개하였다.¹⁵⁾ Fe-Ni 와 leg 사이의 접촉저항은 $2.2 \sim 2.5 \mu\Omega\text{cm}^2$ 정도로 낮은 것을 확인하였고, 500°C 에서 10 시간 동안 진공 열처리한 뒤에도 계면에서의 2 차상 생성이 억제되면서 접촉저항이 유지되었다(Fig. 9). $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ 의 크기를 가지는 8쌍 모듈을 제작하여 모듈의 출력을 평가하였을 때, $2.1 \text{ W cm}^{-2} (\Delta T=570 \text{ K})$ 의 단위면적당 출력을 보고하였다.

J. Li는 $\text{Ti-Al-Si}(\text{Ti}_{83.7}\text{Al}_{10.7}\text{Si}_{5.6})$ 와 $\text{Ti-Ni}(\text{Ti}_{74}\text{Ni}_{26})$, 두 종류의 Ti 합금을 CoSb_3 계 소재의 확산방지막으로 적용하여 계면 특성에 대해 분석하였다.¹⁶⁾ Ti-Al-Si 는 전 온도 구간에서 CoSb_3 계 소재와 비슷한 열팽창계수를 가지고 있지만, Ti-Ni 은 620 K 부근에서 상전이를 인한 음의 열팽창계수를 나타낸다(Fig. 10(a)). 이로 인해 Ti-Ni/CoSb_3 joint에서는 열응력의 축적으로 인해 크랙이 발생하게 된다. 500°C 에서 16일 동안 aging test를 진행한 결과, Ti-Ni/CoSb_3 joint의 접촉 저항은 test 전 $1.7 \mu\Omega\text{cm}^2$ 에서 test 후 $35.7 \mu\Omega\text{cm}^2$ 으로 지속적으로 증가한 반면, Ti-Al-Si/CoSb_3 joint의 접촉저항은 test가

Fig. 11. Temperature and time-dependent IRL thickness (x) of (a) Nb joint and (b) Zr joint, Yellow point: experimental data; blue surface: fitting of experimental data; and gray surface: critical thickness ($x_{1/2}$). (c) The fitting curves of the interfacial resistivity (R) of Nb joint aging at 848 K and 873 K, and the fitting curves of Zr joint, as comparison. (d) Time dependences of the output power (P) and the internal resistance (R_{in}) of the 8-pair module using Nb as the barrier layer under the long-term service condition of hot-side temperature at 818 K and cold-side temperature at 308 K [17].

진행되어도 초기값인 $3 \mu\Omega\text{cm}^2$ 유지되는 경향을 보였다 (Fig. 10(b)). 기계적 특성 측면에서도 Ti-Al-Si는 이점을 보이는데, Ti-Ni/CoSb₃ joint는 test 전/후 전단 강도가 3.54 MPa에서 8.6 MPa로 감소한 반면, Ti-Al-Si/CoSb₃ joint는 초기값(20.5 MPa) 대비 증가한 30.6 MPa의 전단강도를 보였다(Fig. 10(c)).

또한 J. Chu는 Sb의 migration을 막아주는 확산방지막으로 Nb 또는 Zr을 적용하는 실험을 실시하였다.¹⁷⁾ 제 1 원리 계산과 실제 실험 데이터 비교를 통해 Zr보다 Nb가 느린 IRL(Interfacial Reaction Layer) 성장 속도, Sb migration에 대한 높은 에너지 장벽, 그리고 낮은 접촉 저항을 가지고 있기 때문에 CoSb₃계 소재의 확산방지막으로 적합하다고 보고하였다(Fig. 11(a-c)). Nb의 확산방지 효과에 따른 모듈의 신뢰성을 평가하기 위해 n형 Yb_{0.3}Co₄Sb₁₂, p형 Ce_{0.85}Fe₃CoSb₁₂ 조성의

CoSb₃계 소재에 Nb를 확산방지막으로 하여 8쌍 모듈 (20 x 20 x 14.5 mm³)을 제작하였다. Hot side 온도를 872 K($\Delta T=574$ K)으로 설정하여 846 시간동안 유지하였을 때, 모듈의 출력과 내부 저항의 변화율이 1% 미만인 것을 확인하였다(Fig. 11(d)).

열전소재와 전극 간의 확산 외에도 열전모듈의 신뢰성과 관련된 또 다른 중요한 이슈는 열전소재의 산화이다. 이를 해결하기 위해 J. Leszczynski는 dip coating 공정을 통해 In_{0.4}Co₄Sb₁₂ 레그 표면에 산화방지를 위한 Si-O-C 층을 5 μm 정도 증착하였다.¹⁸⁾ In_{0.4}Co₄Sb₁₂ 레그를 산화분위기에서 열처리를 하면 산소와 반응하여 처음 In_{0.4}Co₄Sb₁₂가 지녔던 특성을 잃고 낮은 전기전도도 값을 보이지만, Si-O-C 층이 코팅된 In_{0.4}Co₄Sb₁₂ 레그는 산화분위기에서 열처리하여도 전기전도도가 그대로 유지된다는 것을 보고하였다.

결론

열을 전기에너지로 고체 상태에서 직접 변환할 수 있는 열전변환기술은 차량 및 산업체에 다량으로 존재하는 중온 영역의 폐열을 효과적으로 회수하여 에너지 효율을 높일 수 있는 친환경 에너지 기술이다. 열전모듈의 효율은 모듈을 구성하고 있는 열전소재의 성능에 크게 의존하는 특징을 가지기 때문에 높은 ZT 를 가지는 열전소재를 개발하는 것이 중요하다. 본고에서 살펴본 것과 같이 고효율 열전소재의 개발을 위해서는 ZT 를 구성하는 인자들의 상관관계를 약화시켜 전자와 포논의 전도를 독립적인 제어하는 것이 필수적이며, 이러한 측면에서 PGEC 특성을 보이는 CoSb_3 계 소재는 친환경 저가 원소로 구성되어 있어 중온 발전용 열전소재로 적합하다. CoSb_3 계 소재의 ZT 향상을 위한 나노구조를 가지는 2차상 형성 및 탄소나노물질들을 이용한 계면제어 기술들에 대해 살펴보았고, 확산 및 산화 방지를 위한 모듈화 기술에 대해 소개하였다. 앞으로 소재에 대한 연구뿐만 아니라 모듈화 기술에 대한 지속적인 연구가 동시에 이루어져 열전변환기술의 폭넓은 활용이 실현되기를 기대한다.

REFERENCES

1. X.-L. Shi, J. Zou, and Z.-G. Chen, "Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices" *Chem. Rev.*, **120** 7399-7515 (2020).
2. R. He, G. Schierning, and K. Nielsch, "Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization" *Adv. Mater. Technol.*, **3** 1700256 (2018).
3. J. Wu, Y. Chen, J. Wu, and K. Hippalgaonkar, "Perspectives on Thermoelectricity in Layered and 2D Materials" *Adv. Electron. Mater.*, **4** 1800248 (2018).
4. T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J. P. Heremans, J. G. Snyder, and X. Zhao, "Compromise and Synergy in High-Efficiency Thermoelectric Materials" *Adv. Mater.*, **29** 1605884 (2017).
5. R. Hanus, X. Guo, Y. Tang, G. Li, G. J. Snyder, and W. G. Zeier, "A chemical understanding for the band convergence in thermoelectric CoSb_3 skutterudites: influence of electron population, local thermal expansion and bonding interactions" **29** 1156-1164 (2017).
6. X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, "Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports" *J. Am. Chem. Soc.*, **133** 7837-46 (2011).
7. S. Wang, J. R. Salvador, J. Yang, P. Wei, B. Duan, and J. Yang, "High-performance n -type $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$: from partially filled skutterudites towards composite thermoelectrics" *NPG Asia Mater.*, **8** e285 (2016).
8. W. Li, J. Wang, Y. Xie, J. L. Gray, J. J. Heremans, H. B. Kang, B. Poudel, S. T. Huxtable, and S. Priya, "Enhanced Thermoelectric Performance of Yb-Single-Filled Skutterudite by Ultralow Thermal Conductivity" *Chem. Mater.*, **31** 862-872 (2019).
9. J. W. Graff, X. Zeng, A. M. Dehkordi, . He, and T. M. Tritt, "Exceeding the filling fraction limit in CoSb_3 skutterudite: multi-role chemistry of praseodymium leading to promising thermoelectric performance" *J. Mater. Chem. A*, **2** 8933-8940 (2014).
10. Y. Tang, Y. Qiu, L. Xi, X. Shi, W. Zhang, L. Chen, S.-M. Tseng, S.-W. Chen, and G. J. Snyder, "Phase diagram of In-Co-Sb system and thermoelectric properties of In-containing skutterudites" *Energy Environ. Sci.*, **7** 812-819 (2014).
11. D. Qin, H. Wu, S. Cai, J. Zhu, B. Cui, Li Yin, H. Qin, W. Shi, Y. Zhang, Q. Zhang, W. Liu, J. Cao, S. J. Pennycook, W. Cai, and J. Sui, "Enhanced Thermoelectric and Mechanical Properties in $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ with In Situ Formed CoSi Nanoprecipitates" *Adv. Energy Mater.*, **9** 1902435 (2019).
12. Q. Zhang, Z. Zhou, M. Dylla, M. T. Agne, Y. Pei, L. Wang, Y. Tang, J. Liao, J. Li, S. Bai, W. Jiang, L. Chen, and G. J. Snyder, "Realizing high-performance thermoelectric power generation through grain boundary engineering of skutterudite-based nanocomposites" *Nano Energy*, **41** 501-510 (2017).
13. P.-A. Zong, R. Hanus, M. Dylla, Y. Tang, J. Liao, Q. Zhang, G. J. Snyder, and L. Chen, "Skutterudite

- with graphene-modified grain-boundary complexion enhances zT enabling high-efficiency thermoelectric device" *Energy Environ. Sci.*, **10** 183-191 (2017).
14. M. Gu, S. Bai, J. Wu, J. Liao, X. Xia, R. Liu, and L. Chen, "A high-throughput strategy to screen interfacial diffusion barrier materials for thermoelectric modules" *J. Mater. Res.*, **34** 1179-1187 (2019).
  15. S. H. Park, Y. Jin, J. Cha, K. Hon, Y. Kim, H. Yoon, C.-Y. Yoo, and I. Chung, "High-Power-Density Skutterudite-Based Thermoelectric Modules with Ultralow Contact Resistivity Using Fe.Ni Metallization Layers" *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** 1603-1611 (2018).
  16. J. Li, S. Zhao, J. Chen, G. Bai, L. Hu, F. Liu, W. Ao, Y. Li, H. Xie, and C. Zhang, "Enhanced Interfacial Reliability and Mechanical Strength of CoSb₃-Based Thermoelectric Joints with Rationally Designed Diffusion Barrier Materials of Ti-Based Alloys" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** 44858-44865 (2020).
  17. J. Chu, J. Huang, R. Liu, J. Liao, X. Xia, Q. Zhang, C. Wang, M. Gu, S. Bai, X. Shi, and L. Chen, "Electrode interface optimization advances conversion efficiency and stability of thermoelectric devices" *Nat. Commun.*, **11** 2723 (2020).
  18. J. Leszczynski, P. Nieroda, J. Nieroda, R. Zybata, M. Krol, A. Lacz, K. Kaszyca, A. Miluta, M. Schmidt, M. Sitarz, and A. Kolezynski, "Si-O-C amorphous coatings for high temperature protection of In_{0.4}Co₄Sb₁₂ skutterudite for thermoelectric applications" *J. Appl. Phys.*, **125** 215113 (2019)

●● 남우현

- 2015년 한국과학기술원 신소재공학과 박사
- 2015~2017년 기초과학연구원 연구위원
- 2017~2018년 한국세라믹기술원 박사후연구원
- 2018~2018년 일본 Nagoya University 박사후연구원
- 2018년~현재 한국세라믹기술원 에너지환경본부 선임연구원

●● 조중영

- 2008년 Louisiana State University 화학과 박사
- 2009~2011년 General Motors 연구원
- 2012~2013년 삼성전자 종합기술원 전문연구원
- 2013~2018년 삼성전기 수석연구원
- 2018년~현재 한국세라믹기술원 에너지환경본부 책임연구원