

리튬-암모니아($\text{Li}(\text{NH}_3)_n$) 용액을 이용한 열전기적 특성 실험

박한우* · 김지범* · 전준현*[†]

*동국대학교-서울, 정보통신공학과
100-715 서울특별시 중구 필동 3가 26
(2011년 1월 18일 접수, 2011년 2월 17일 채택)

Experimental Study of Thermo-electric material using Lithium-Ammonia($\text{Li}(\text{NH}_3)_n$) Solution

Hanwoo Park*, Jibeom Kim*, and Joonhyeon Jeon*[†]

*Dept. of Information & Communications Engineering, Dongguk University - Seoul, 26 Pil-dong 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 18 January 2011; accepted 17 February 2011)

요 약

본 논문의 목적은 리튬-암모니아 솔루션($\text{Li}(\text{NH}_3)_n$)의 실험을 통하여 암모니아물질의 임계점인 -40°C 근처에서의 열전특성을 분석하고 이를 증명하는 것이다. 실험 결과 0.58 MPM~1.87 MPM을 갖는 리튬-암모니아 솔루션($\text{Li}(\text{NH}_3)_n$)은 온도차($\Delta T=0\sim 15^\circ\text{C}$)에서 전류가 전압에 비례하는 열전전력을 발생시킨다는 사실을 확인하였다. 본 논문은 열전 물질 개발에 새로운 방향을 제시할 것이다.

Abstract – The aim of this paper is, through the experiment of Lithium-Ammonia solutions ($\text{Li}(\text{NH}_3)_n$), to analyze and verify a thermoelectric-conversion property at near Ammonia-boiling point (-40°C). The experiment results show that the solutions with 0.58 MPM~1.87 MPM generate thermoelectric power at temperature difference ($\Delta T=0\sim 15^\circ\text{C}$) where Current is constantly proportional to Voltage. This paper provides a new insight into the development of a thermoelectric material.

Key words: Metal Ammonia, Lithium Ammonia, Thermoelectric Transformation Seebeck Effect, Solvated Electron, Thermal Electric

1. 서 론

최근 전 세계적으로 화석연료의 고갈과 환경오염에 대한 관심이 증가되면서 재생에너지와 청정에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 고체 상태에서 직접발전이 가능하고 소음 및 진동 등이 거의 없이 온도의 차이만 존재한다면 전기에너지를 생산할 수 있는 열전 에너지 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. pn 접합 구조의 열전변환(thermoelectric transformation) 방식을 통한 기존의 열전 물질은 반도체 기술을 이용한 금속화합물의 복합체로서, Table 1과 같이 100°C 이상의 고온을 적용해야 하고[1], 가장 중요시하는 열전 변환 효율 부분에 있어서 크기와 무게에 비해 저효율의 전력을 생산해 낸다는 단점이 있다. 또한 오랜 기간 동안 이러한 방식의 열전소재 연구개발이 진행되었음에도 불구하고, 대부분의 열전소재들이 태양 전지(solar cell)에 비해 낮은 에너지변환효율을 나타낼 뿐만 아니라 제한적인 열전변환 환경을 필요로 하기 때문에, 새로운 열전 물질의 개발이 절실하다. 본 논문에서 다루고자하는 열전 물질인 리

튬-암모니아($\text{Li}(\text{NH}_3)_n$)는 메탈암모니아($(\text{M}(\text{NH}_3)_n)$; metal ammonia) 솔루션의 하나로, 저온에서 액체 상태로 존재하며 포함된 금속의 농도에 따라 저농도에서 용매화전자(solvated electrons)를 생성하고 고농도에서는 용매화전자가 분해되어 전자를 방출하는 성질을 지니고 있다. 이와 같이 금속 농도 변화에 따른 메탈암모니아 솔루션을 이용한 열전 변환방식은 p-n 구조의 금속화합물을 이용한 고체형 열전 변환 방식과는 물질의 생성과 실험 환경 및 방법에 많은 차이가 있어 정확한 열전데이터를 얻기가 쉽지 않다. 따라서 본 논문의 목적은 영하 40°C 미만의 저온에서 리튬-암모니아의 정확한 열전 분석을 위한 것으로, 먼저 리튬-암모니아의 정확한 열전 실험을 위하여 기존의 연구자들에 의해 선행된 메탈암모니아 솔루션의 열전특성 분석을 위한 실험 방법과 이론을 바탕으로 개선된 열전 실험 방법과 실험용 반응기를 고안하여 정밀한 열전데이터를 측정하였다.

이러한 개선된 실험환경과 도구를 이용하여 액체 상태로 존재하는 리튬-암모니아물질의 온도변화에 따른 전기적 특성을 정확하게 측정하고 결과 0.5 MPM~2 MPM(Moles Percent of Metal)의 농도에서 온도변화에 따른 열전에너지가 발생하였고 그 결과 전압 대 전류량이 선형적 특성을 갖고 있다는 것을 입증하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: memory@dongguk.edu

Table 1. Temperature range of previous thermo-electric materials

Temp.(°C)	thermo-electric material
< 227	Bi, Bi ₂ Se ₃ , Bi ₂ Te ₃ , Bi ₂ S ₃ , Bi ₂ Te ₃ , Bi ₂ Se ₃ , Sb ₂ Te ₃ , MnTe, GeTe, III-V compound
227 ~ 527	Pb, Ge, Se... IVB Telluride
527 ~ 1027	Fe _{1-x} Si ₂ Mn _x , Fe _{1-x} SiCo _x
etc.	ZnSb, PbTe, Bi ₂ Te ₃ , PbSe, Bi ₂ Se ₃ , Sb ₂ Te ₃ , MnTe, GeTe, III-V compound

2. 이론적 배경

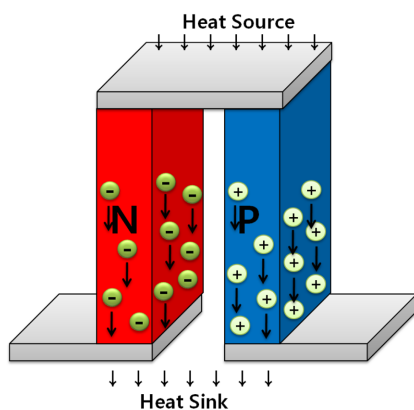
2-1. 열전변환 기술

일반적인 열전발전은 1821년 독일의 과학자 Seebeck이 구리(Cu)와 비스무스(Bi), 비스무스(Bi)와 안티몬(Sb) 등 고체 형태의 이종 금속을 접합하여, 접합된 각각의 부위를 서로 다른 온도(ΔT)에 노출시킬 경우 온도에 의해 분극이 형성되고 열기전력(V)이 발생하는 현상(Seebeck effect)을 발견한 것을 토대로 발전되어 왔다. 대부분의 반도체형 금속화합물을 이용한 열전변환은 정공이 다수의 운반자가 되는 p형 반도체와 다수의 운반자가 전자가 되는 n형 반도체의 조합(Fig. 1)을 이용한 열전 변환용 반도체분야에서 널리 쓰이고 있다.

이와 같이 현재 개발되고 있는 열전 소자는 p-n접합 구조를 이용한 것으로 대부분 박막 또는 나노와이드의 고효율 열전물질에 주력하고 있다. 이는 양극 간의 온도 차(+극과 극간의 ΔT)에 의해 n-type의 물질에서 p-type의 물질로 전자가 이동함으로써 열전이 이루어진다. 이때 가해진 열에 의해 생성된 전압을 열기전력(thermo-electromotive force)이라고 하며, 이와 같은 열전에 의한 성능은 온도변화량(ΔT)에 대해 발생된 전압(V)의 크기를 나타내는 제백계수(Seebeck Coefficient)로 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$SC = \frac{V}{\Delta T} \quad (1)$$

그러나 이러한 형태의 열전 물질의 경우, 그 크기와 무게에 비해 매우 낮은 열전 효율을 보여 에너지원으로서 사용이 거의 불가능할

**Fig. 1. Principle of p-n semiconductor.****Table 2. Efficiencies of thermo-electric material based on SiGe and Si**

$T_{COLD} = 26^\circ C$ $T_{HOT} = 66^\circ C$	Experimental Qw Result		Calculated	
	2 Couples Measured at $\Delta T = 40^\circ C$	2 Couples Measurements Extrapolated to 26 Couples at $\Delta T = 40^\circ C$	26 Couples at $\Delta T = 40^\circ C$	
			QW with $ZT = 3.0$	BULK (Bi, Sb) ₂ (Se, Te) ₃ with $ZT = 0.75$
Voltage	225 mV	2.93 V	3 V	0.5 V
Power	0.371 mW	4.82 mW	5 mW	1.5 mW

뿐 아니라, 고온($100^\circ C$) 이상의 환경 및 양 극간에 커다란 온도차($\Delta T = 150^\circ C \sim 700^\circ C$)라는 제약적 조건하에 반드시 필요로 한다는 단점이 존재한다. 하나의 예로 z-tec에서 개발한 SiGe와 Si 물질을 이용한 p-n 구조 형태의 지열용 열전발전에 있어서는 Table 2와 같이 저온부 $26^\circ C$, 고온부 $66^\circ C$ 의 온도차($\Delta 40^\circ C$)에서 높은 열전 효율을 보이나 적용되는 온도차가 크고 효율에 비해 무게가 많이 나가고 크다는 단점이 있다[2].

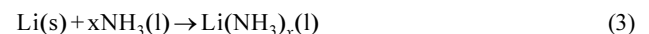
2-2. 메탈암모니아($M(NH_3)_n$)

메탈암모니아 솔루션(Metal Ammonia solution, $M(NH_3)_n$)은 1족 알칼리 금속(Alkali metal) 또는 2족 알칼리 토금속(Alkali earth metal)과 약염기인 암모니아(NH_3)가 결합하여 생성된 물질로, 물질에 포화된 금속 농도에 따라 Fig. 2와 같이[3] 용매화 전자(Solvated electron)를 형성하거나 전자가 탈출해 자유전자의 형태를 띠며 금속적인 성질과 비금속적인 성질을 갖는다.

여기에서 메탈암모니아의 금속농도 단위는 MPM(MPM: Mole Percent of Metal)으로 투입된 금속의 몰수(M_{metal})와 용매($N_{solvent}$)의 몰수의 합에서 투입된 금속의 몰수에 100을 곱한 퍼센트로 아래식 (2)와 같이 표기 된다[4].

$$\frac{M_{metal}}{M_{metal} + N_{solvent}} \times 100 \quad (2)$$

영하 $40^\circ C$ 미만의 저온에서 액체 암모니아(NH_3)와 금속(M_{metal})의 결합으로 생성된 메탈암모니아 솔루션($M(NH_3)_n$)은, 금속에 해당하는 물질인 알칼리금속, 알칼리토금속의 경우 반응성이 커 산소나 물에 노출 될 경우 쉽게 산화되고 암모니아 가스는 가벼워 쉽게 공기중으로 흩어지게 되어 순수한 메탈암모니아 물질을 합성하고 유지하기 위해서는 주의가 필요하다. 열역학적으로 불안정한 메탈암모니아 용액은 상대적으로 n값이 4인 $M(NH_3)_4$ 에서 안정적인 상태를 보이고, 물질 합성에 대한 화학식은 아래 식 (3)과 같다[5].



메탈암모니아 솔루션은 저온에서 액화된 암모니아 속에 금속이 용해된 농도가 높을수록 동색(Bronze)을 띠게 되며, 높은 전기전도도와 금속이온 및 자유전자를 갖는 금속과 유사한 물리적 성질을 띠게 된다[6]. 메탈암모니아는 농도가 0.01 MPM이하 일 때, 용매화 전자(solvated electron)를 포함하는 전해질 특성을 갖고 있으며[7], 2~5 MPM일 때, 비금속에서 금속으로 변화하는 과도기적인 물질 특성을 나타낸다[8]. 또한, 4 MPM에서는 자유전자를 갖고 금속 특성을 나타내고[7], 20 MPM~22 MPM에서는 수은과 비슷한 전기전도도에 도달하여[9], 22 MPM 이상에서 전기전도도가 $15,000 \Omega^{-1}cm^{-1}$ 로 수은의 전기전도도($10,000 \Omega^{-1}cm^{-1}$)를 넘어서게 된다[6]. 이밖에도 다양한 농도 범위에서 메탈암모니아 솔루션의 색상을 확인할 수 있는데, Fig. 3[6]과 같이 금속의 농도가 높아 금속의 성질을 띠고 있는

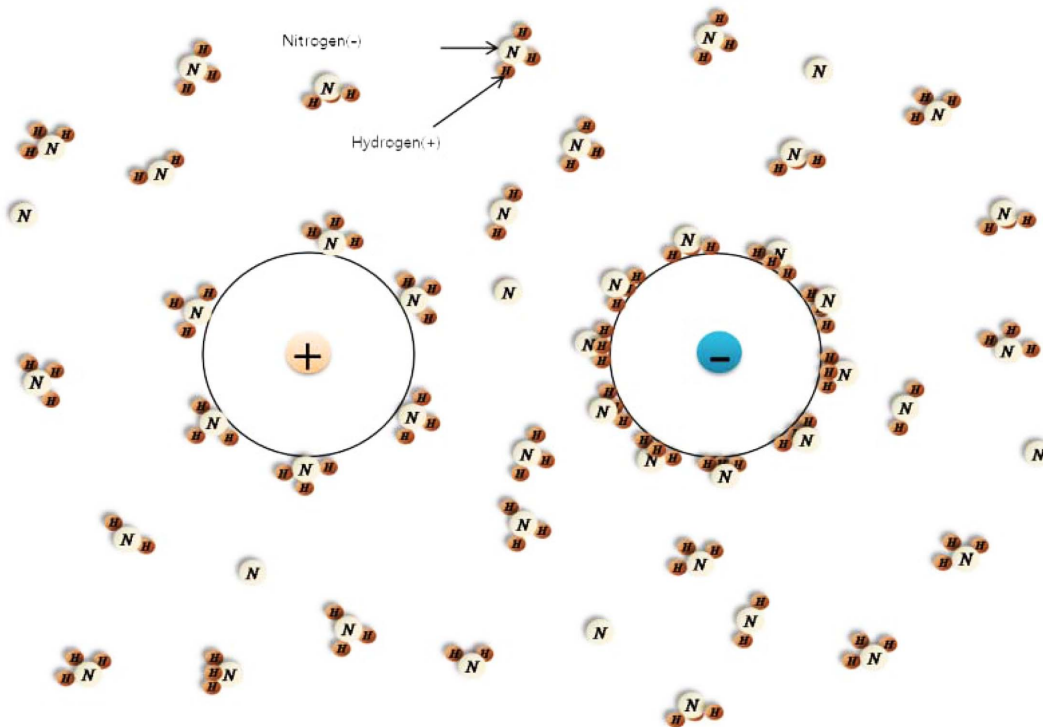


Fig. 2. A schematic representation of the solvated alkali metal cation, and the solvated electron.

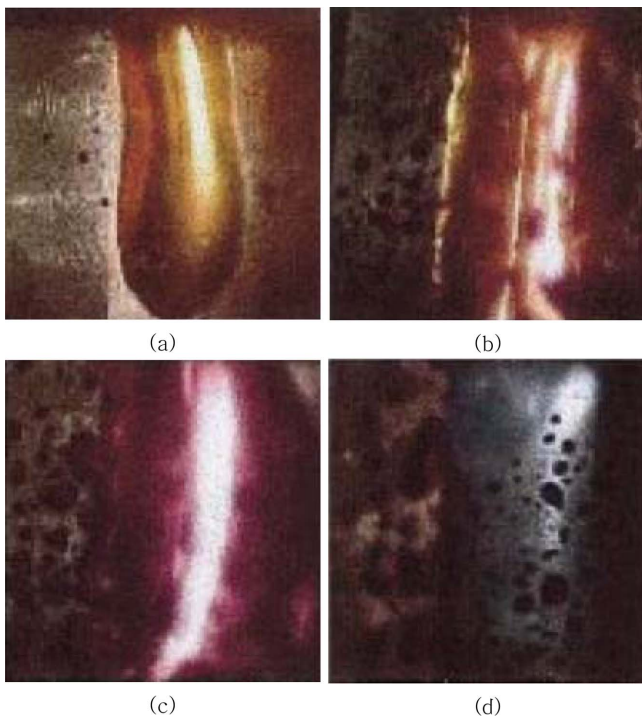
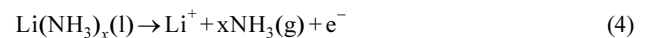


Fig. 3. Photographs of the lithium-ammonia solutions; (a)22 MPM; (b)8 MPM; (c)3 MPM; (d) 2 MPM.

22 MPM에서는 동색(Bronze) 색상을 띠며, 그 농도가 낮아질수록 색이 점점 옅게 변해 붉은 색을 거쳐(Red shift) 2 MPM에서는 파란색(Blue)을 띠게 된다. 이때 낮은 MPM의 용액에서는 파란색을 띠는 이유는 암모니아가 전자를 둘러싼 형태의 용매화 전자를 포함하고 있기 때문이다[10]. Kraus[11]가 제안한 금속 용액에서의 이온화 반

응은 $M_{metal} \rightarrow M_s^+ + e_s^-$ 와 같은 과정에서 금속에서 하나의 전자를 방출하고 다수의 암모니아와 결합하여, 전자의 주위를 암모니아가 둘러싸고 있는 형태가 된다. 리튬을 예로 들면, 리튬이 암모니아용액에 용해되는 과정에서 리튬에 의한 전자의 분리가 생겨나 Li^+ 의 형태를 갖게 되고, $Li_{metal} \rightarrow Li_s^+ + e_s^-$ 와 같은 이온화 반응이 일어나게 된다. 메탈암모니아 솔루션은 분해과정에서 금속(1족, 2족 원소)과 암모니아가 전자를 둘러싼 형태의 용매화 전자를 생성한다. 여기서 용매화 전자란 전자와 친화력이 있는 암모니아가 금속으로부터 전자를 받아 공유결합한 물질로써 자유전자의 전기적 특성은 갖고 있지 않다. 일례로 식 (4)는 리튬-암모니아 물질의 화학 분해 반응을 나타낸 것이다[5].



$e_s^-(iNH_3)$ 는 용매화된 금속의 농도가 높아짐에 따라 자유 전자인 e_f^- 를 생성할 수 있으며, NH_3 를 다시주입 시키거나 물질의 농도를 낮추게 되면 다시 용매화 전자 상태인 $e_s^-(iNH_3)$ 를 생성 가능하다[12].



위와 같은 특성을 가진 메탈 암모니아에서, 합성된 금속의 농도에 따라 생성된 전자와 암모니아가 결합한 형태인 용매화 전자가 발견되었으며, 온도에 따라 메탈 암모니아 물질의 산화 반응과 금속농도 변화에 따른 용매화 전자에서 전자의 탈출과 결합으로 열전능력이 확인되어 왔다. 이에 따라 본 논문에서는 메탈암모니아 솔루션이 열에서 전기로 변환이 가능한 상태를 유지할 수 있는 실험환경을 구성하여, 메탈암모니아 솔루션의 한 가지인 리튬-암모니아 물질로부터 온도 변화에 따른 다양한 열전 특성을 실험을 통해 산출하고자 한다.

3. 시뮬레이션 결과 및 분석

3-1. 측정 및 분석

메탈암모니아 솔루션(Metal Ammonia Solution)에 의한 열전 특성을 확인하고자 본 논문에서는 주기를 표 상1족 알칼리 금속(Alkali metal)에 해당하는 리튬(Li)에 암모니아(NH_3)를 용매로 하여 실험을 실시하였다. 열전 특성을 확인하고자 하는 리튬-암모니아($\text{Li}(\text{NH}_3)_m$)의 생성은 반응성이 큰 리튬 및 암모니아의 물성을 고려하여 이루어진다. 메탈암모니아의 열전 실험에 있어서, 리튬과 암모니아가 합성되는 온도인 영하 35°C 미만의 온도환경을 유지하고 있는 ‘U’자 관에서 리튬-암모니아 물질을 합성하고, 관의 좌측과 우측의 온도를 변화시켜 줌으로써 저온환경에서 양측의 온도변화에 따른 전기적인 특성을 측정하였다. 실험에 있어서 온도변화에 따라 반응되어 나타나는 물질의 특성을 파악하는 것이 중요하다. 따라서 본 논문에서는 실험에 앞서 측정 장비와 PC간의 연결을 통해 PC에서 측정. 장비를 제어하고 측정 장비에서는 수집된 데이터를 다시 PC로 전송할 수 있도록 구성하였고, 실시간으로 여러 데이터들을 동시에 측정 및 수집하여 각 데이터들의 연관성을 파악할 수 있도록 Fig. 4와 같이 구성하여 데이터를 분석할 수 있도록 하였다. 온도의 측정은 T-type 열전대가 사용되었고, 전류 및 전압 측정을 위해 구리 전극을 사용하였다. 측정 장비로는 키슬리의 KE-2700 Multimeter 사용했으며, 측정 채널 확장 카드인 7700을 사용해 전압, 전류 및 온도 등 서로 다른 데이터를 한 장비로 측정이 가능하도록 하였다. PC에서는 Labview를 통해 측정 장비에서 측정하고자 하는 물질의 특성을 확인 후 채널을 선택하고 측정이 이루어지는 단위 시간을 설정하여 같은 시간대에서도 다른 여러 데이터의 측정이 이루어 질 수 있도록 했다. 또한 측정 장비와 PC간에 연결된 GPIB 케이블을 통해 전달 받음으로써, 측정데이터를 Fig. 5와 같이 Labview를 통해 데이터의 실시간 변화를 그래프와 테이블로 표시했다. 이를 통해 실험을 하는 동안 지속적으로 물질의 특성변화 관찰이 가능하도록 했으며, 동시에 이 데이터를 엑셀파일 형식으로 저장함으로써 각기 다른 형태의 데이터가 동시성과 일관성을 갖도록 하고, 실험 후 엑셀과 Origin을 통한 데이터 분석을 실시했다.

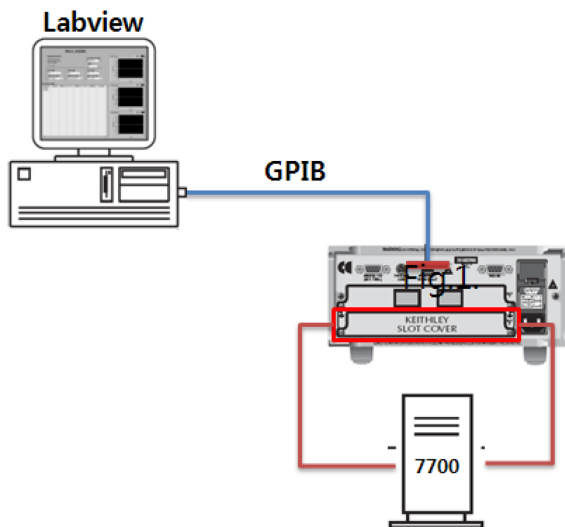


Fig. 4. Integration of measurement equipments for obtaining experiment results.

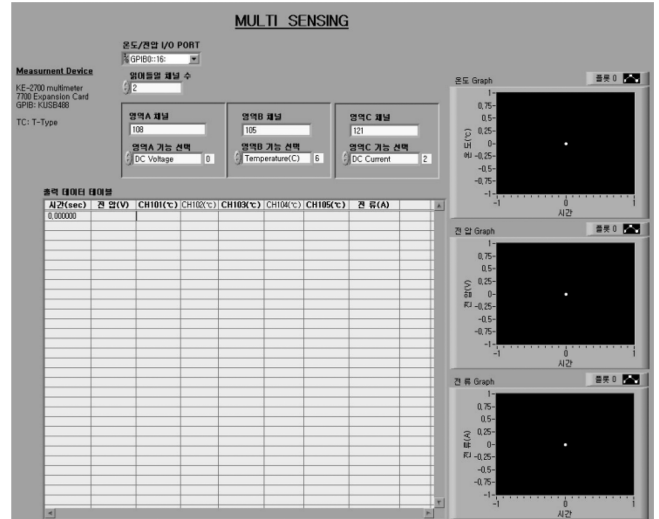


Fig. 5. Real time Lab-View system for monitoring and detecting data.

3-2. 실험 환경 구성

리튬-암모니아($\text{Li}(\text{NH}_3)_m$)는 암모니아의 끓는점인 영하 34°C 미만에서 생성된다는 점과, 리튬이 대기상태에서 쉽게 산화하는 것을 방지하기 위해 아래 Fig. 6과 같이 드라이아이스를 통해 저온 실험환경을 구성하였으며, 진공상태를 유지하고 있는 Pyrex glass ‘U’자 관에 리튬과 암모니아를 합성하여 물질의 열전특성을 실험하고 측정하였다. Fig. 6에서 I로 표기된 부분은 기체 암모니아가 주입되는 입구로, J부분의 상자에 드라이아이스를 담아 저온을 유지시키고 꼬인 상태의 SUS관을 담금으로써, I를 통해 주입된 암모니아 가스가 J부분의 꼬인 SUS관에서 기체 상태에서 액체 상태로 만들어 주는 역할을 한다. 이 때 액체 상태로 존재하는 암모니아가 F’를 통해 ‘U’자 관으로 주입되어 ‘U’자 관에 담긴 리튬과 반응하여 리튬-암모니아를 생성하게 된다. F부분은 ‘U’자관 내부에 담긴 가스를 배출하거나 실험 전 ‘U’관 내부를 진공상태로 만들어 주기 위한 배기 부로, H부분에 진공펌프(vacuum pump)를 연결해 관 내부를 진공상태로 만들어 주고, G부분의 실리콘 트랩을 통해 배기를 시킴으로써 외부에서 ‘U’자관 내부로 유입되는 이물질들을 방지하는 역할을 한다. 물질의 합성이 이루어지는 Fig. 7형태의 실험 장치에서 ‘U’(C)자 관은, 드라이아이스(D)를 통해 저온을 유지하고 있는 상자(E)에 담기게 되며, ‘U’자관 내부를 진공 상태로 만들 때, 발생하는 압력과 물질 반응 시 생

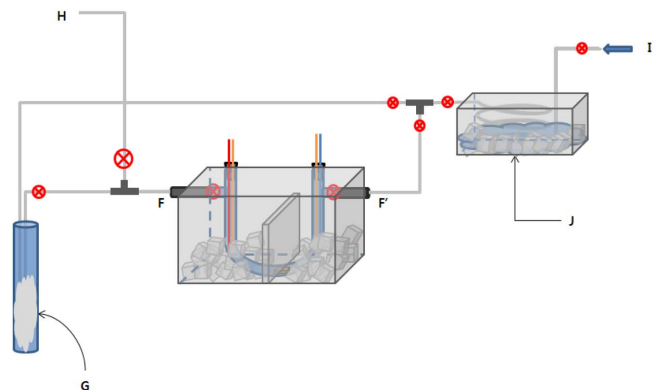


Fig. 6. Environment diagram for thermo-electric experiment using ‘U’ tube-form synthesizer.

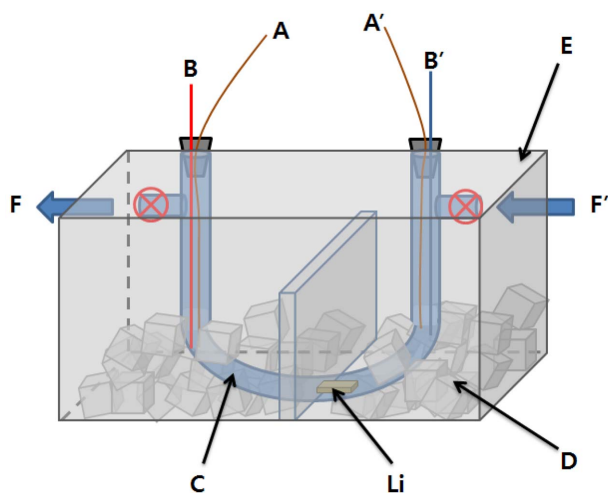


Fig. 7. 'U' tube-form synthesizer for producing $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$.

성되는 암모니아 가스에 의해 발생되는 압력과저온환경을 견디기 위해 내구성 있는 Pyrex glass 재질로 이루어져 있다. 이 'U'자 관에서는 합성된 물질의 전기적 특성을 측정하기 위한 전극(B, B')과 Thermocouple(A, A')이 연결되어 있다.

3-3. 실험 방법

각각의 실험에서 먼저 리튬 0.0330, 0.0869, 0.0600, 0.0175 g을 리

튬과 암모니아를 합성하기 위해, 암모니아의 끓는점 이하의 온도를 유지하고 있는 'U'자 관에 넣은 후 Vacuum pump를 통해 무수분 및 무산소 환경을 조성하고, 액체 암모니아(13.8 g)를 'U'자 관에 흘려 넣어 합성과정에서 색 변화를 관찰하며 리튬-암모니아($\text{Li}(\text{NH}_3)_n$; 3 MPM 미만)를 생성했다. 물질 및 내부 상태 측정을 위해 'U'자 관의 양쪽에 Thermo-couple 및 전극을 연결하고, 관 외부에서 $\pm 15^\circ\text{C}$ 미만의 온도변화(ΔT)를 주어 'U'자 관의 양단간 온도차에 따른 전류 및 전압을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

실험에 의해 리튬-암모니아가 담긴 'U'자 관의 양쪽에 온도차(ΔT)를 주었을 때, 발생하는 전류와 전압 및 저항 관계 그래프는 Fig. 8, 9, 10, 11 그래프와 같은 형태를 보인다. 또한 가열원의 위치와 크기에 따른 물질의 열전특성 실험 과정에서 관의 양측에 온도 차가 생기면 Fig. 12과 같이 온도가 상대적으로 높은 쪽의 색상이 점차 짙어져 투명해 가까워지며, 온도가 낮은 쪽의 색상은 더욱 짙어져 고온부와 저온부의 온도차에 따른 색 변화를 보인다. Fig. 8, 9, 10, 11의 각 (a)의 그래프에서는 'U'자 관의 온도변화량(ΔT) 증가 시 전압과 전류가 증가한다는 것을 볼 수 있으며, 온도변화량이 감소하면 전압과 전류가 같이 감소되어 온도변화에 따른 열전효과가 존재한다는 것을 쉽게 알 수 있다. 또한 'U'자 관의 양 측 부위에 반대로 열원을 제공하게 되면, 고온부와 저온부가 바뀔에 따라 양측의 온도변화량

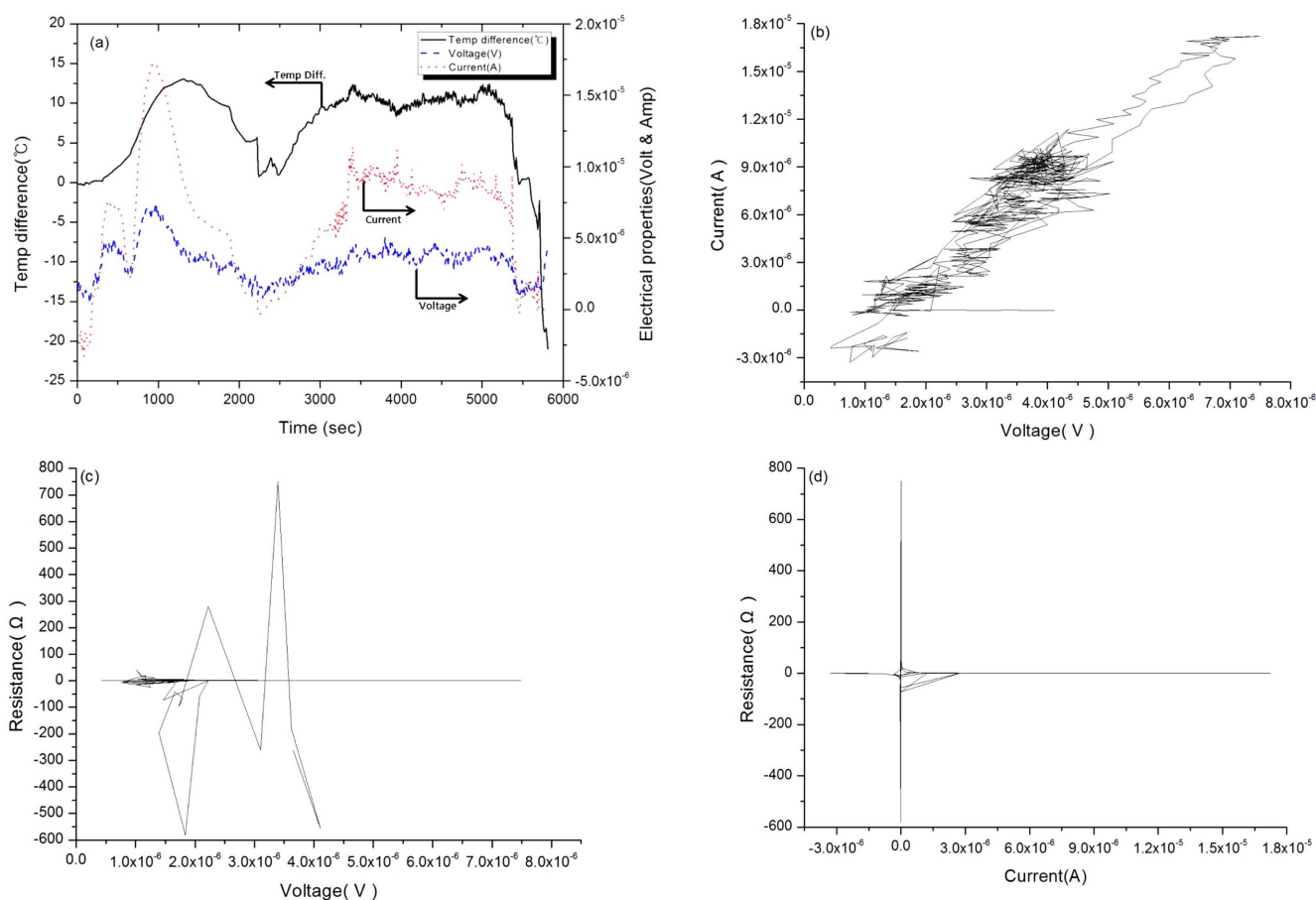


Fig. 8. Thermo-electric characteristics of $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$ with variations of temperature. (Experiment-1); (a) Voltage vs. current graph due to temperature difference; (b) Voltage vs current graph; (c) Voltage vs resistance graph; (d) Current vs resistance graph.

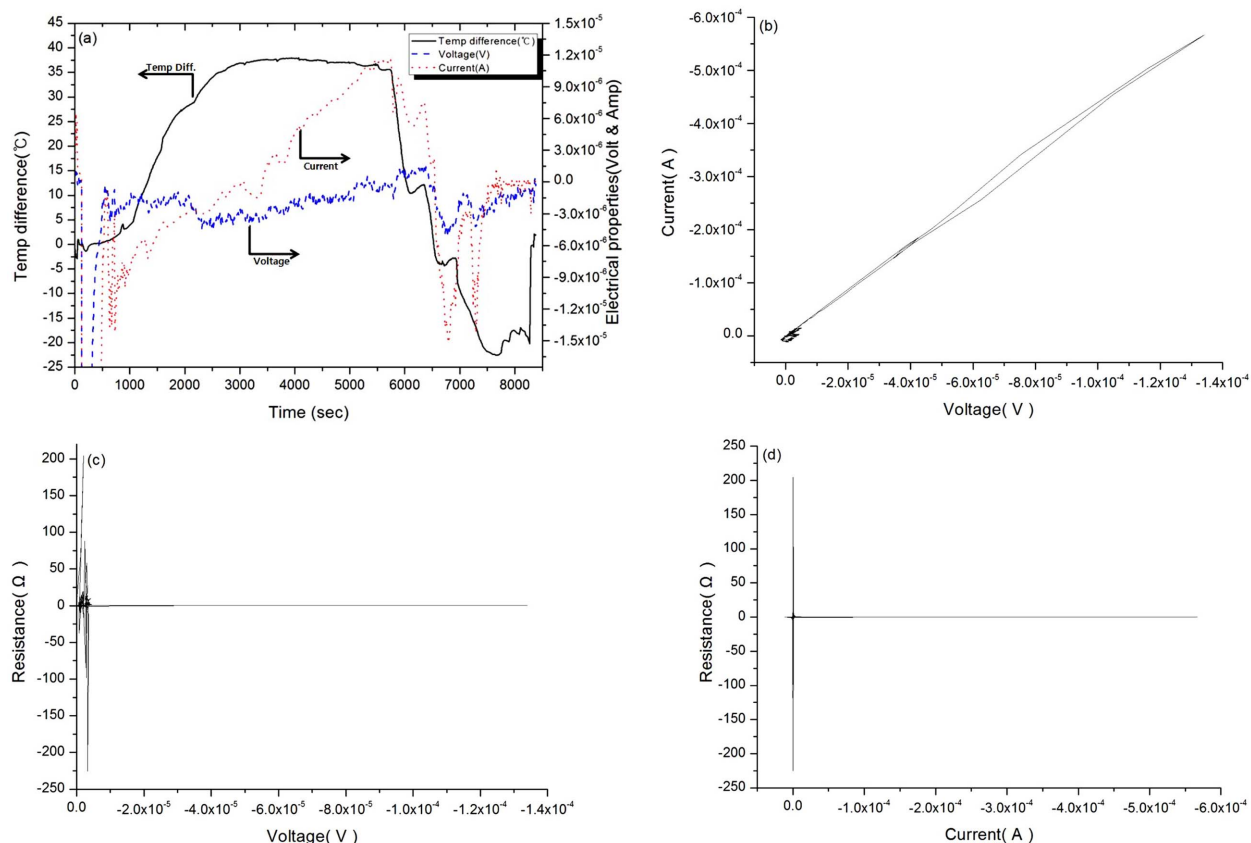


Fig. 9. Thermo-electric characteristics of $\text{Li}(\text{NH}_3)_6$ with variations of temperature. (Experiment-2); (a) Voltage .vs. current graph due to temperature difference; (b) Voltage vs current graph; (c) Voltage vs resistance graph; (d) Current vs resistance graph.

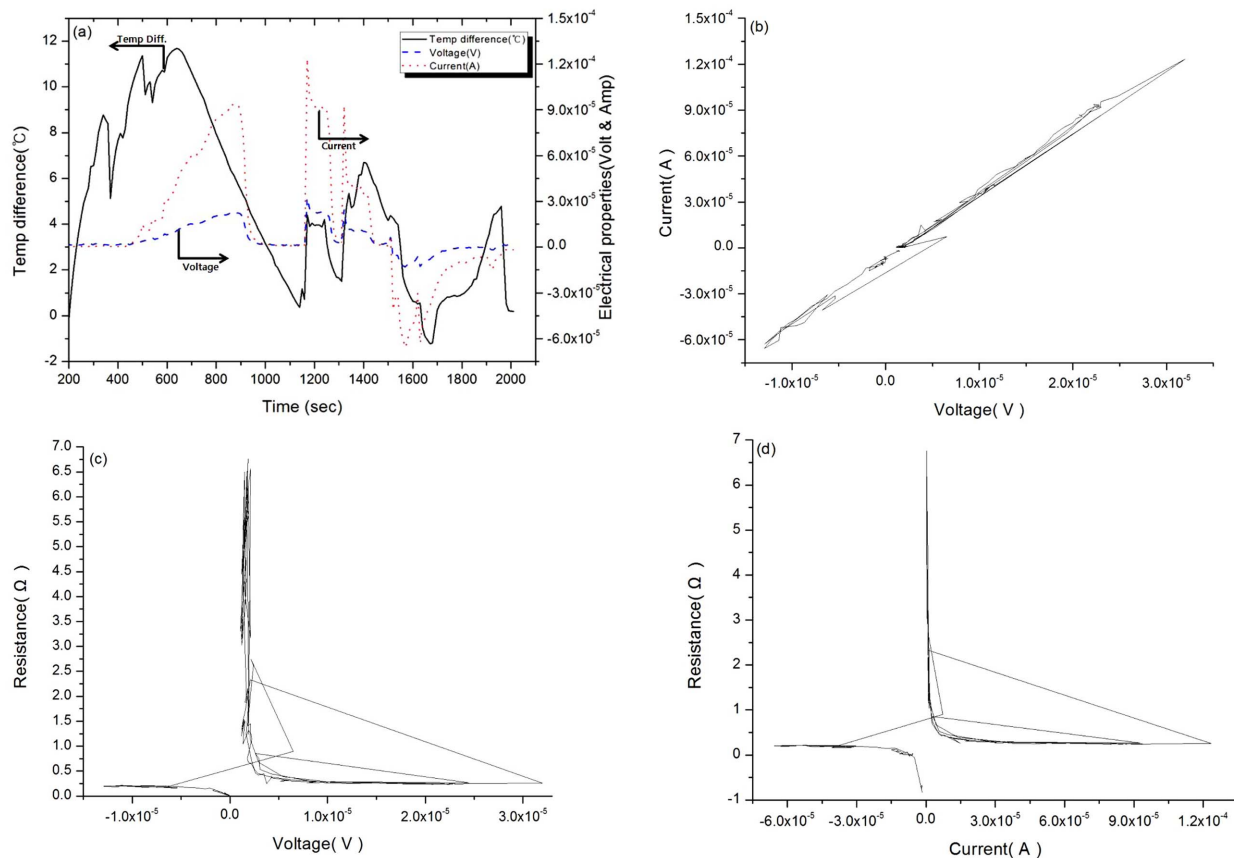


Fig. 10. Thermo-electric characteristics of $\text{Li}(\text{NH}_3)_6$ with variations of temperature. (Experiment-3); (a) Voltage .vs. current graph due to temperature difference; (b) Voltage vs current graph; (c) Voltage vs resistance graph; (d) Current vs resistance graph.

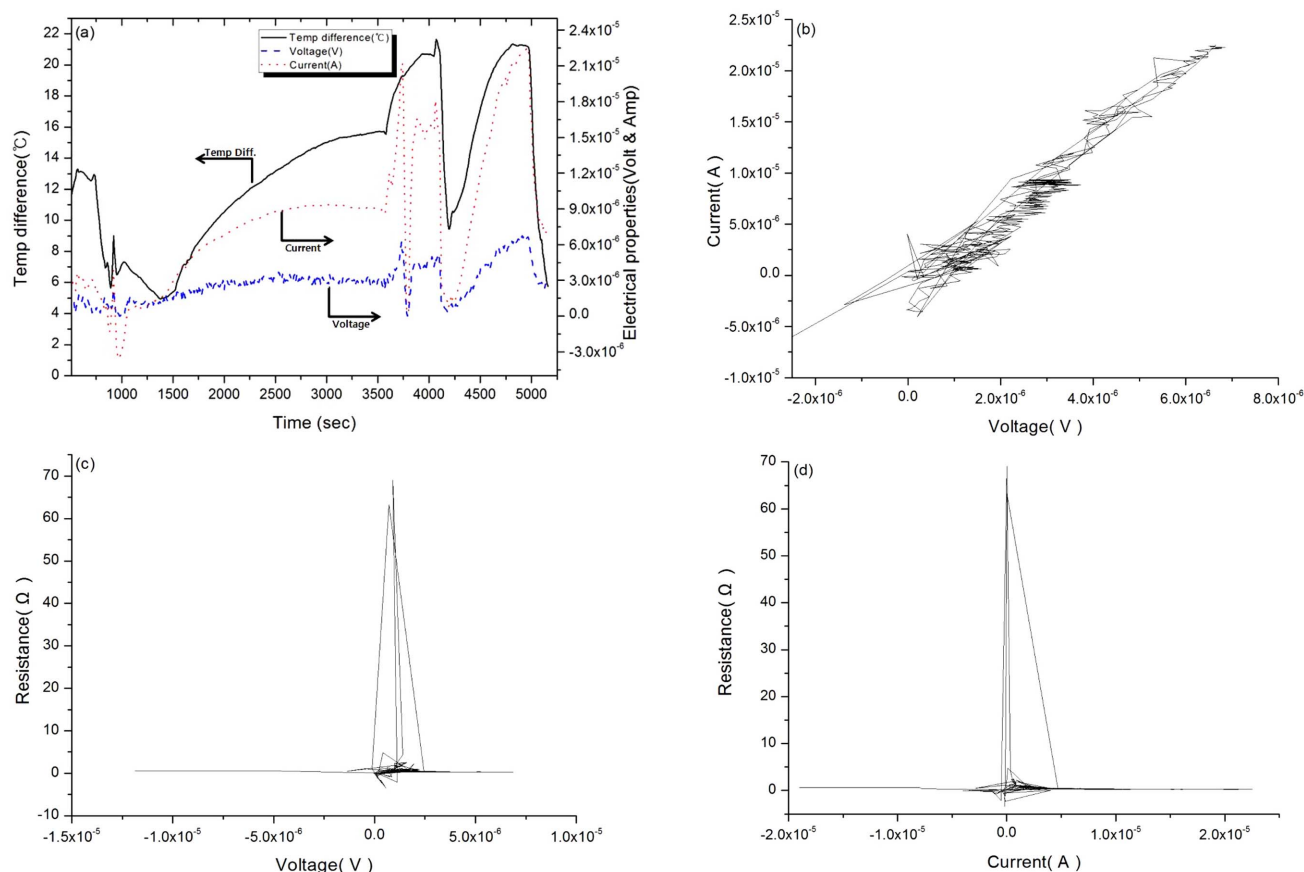


Fig. 11. Thermo-electric characteristics of $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$ with variations of temperature. (Experiment-4); (a) Voltage vs. current graph due to temperature difference; (b) Voltage vs current graph; (c) Voltage vs resistance graph; (d) Current vs resistance graph.



Fig. 12. Color transition of $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$ by temperature difference.

의 부호가 (-)로 바뀌게 되며, 이와 같이 전류와 전압 출력이 (+)에서 (-)로 (-)에서 (+)로 극성이 바뀌고 가열원의 위치와 변화량의 크

기에 따라 전류와 전압이 (+)로 증가하거나 (-)로 증가 하는 형태를 볼 수 있다. Fig. 8, 9, 10, 11의 각 (b) 그래프는 온도 변화에 따라 생성된 전류와 전압의 관계를 나타낸 것으로, 발생된 전압에 의해 발생된 전류는 1차 함수의 형태로 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 또한 각 (c)와 (d) 그래프는 각각 발생된 전류와 전압의 크기 따라 존재하는 저항의 크기를 나타낸 것으로, 발생된 전압 또는 전류의 크기가 0에 가까울수록 저항은 크게 증가하지만, 그 크기가 일정 범위를 벗어날 경우 그 저항은 발생된 전압 또는 전류와 관계없이 초기에 합성된 물질의 금속 농도에 따라 비교적 일정하게 나타남을 보인다. 합성된 리튬-암모니아의 금속 농도(MPM)와 관 양측의 온도차에 의해 발생된 전압과 전류에 따른 저항은 Table 3과 같다. 이러한 결과는 상대적으로 고온부에서 온도가 올라감에 따라 용매화전자가 분해되어 저온부로 전자가 이동하여 저온의 색상이 투명에 가까워지게 되는 것이며, 저온부로 전자가 이동함에 따라 물질의 MPM이 낮아져 전해질의 특성을 보임으로써 전기를 잘 통하게 해주는 상태가 된다. 반대로 저온부는 고온부에서 이동해온 전자에 의해 MPM이 보다 더 높아져 금속적인 성질을 띠고 색이 더욱 짙어지게 되는 것으로, 저

Table 3. Experiment Results (below $-40.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Experiment	Li(g)	$\text{NH}_3(\text{ml})$	MPM	Volt Range(V)	Resist(Ω)
EXP 3	0.0330	20	0.58	$-5.0\text{E}6 \sim 3.5\text{E}5$	0.20 ~ 0.30
EXP 4	0.0869	30	1.02	$3.0\text{E}6 \sim 7.0\text{E}6$	0.22 ~ 0.35
EXP 2	0.0600	20	1.05	$-1.0\text{E}5 \sim -1.4\text{E}4$	0.22 ~ 0.25
EXP 1	0.1075	20	1.87	$2.5\text{E}6 \sim 7.5\text{E}6$	0.35 ~ 0.60

온부와 고온부의 온도차에 따른 전자의 밀도 차이로 인해 기전력이 발생하여 전류와 전압의 전기적 특성을 보이게 되는 것이다. 실험에 따른 이러한 특성들은 메탈암모니아 솔루션이 낮은 MPM일 때 전자와 암모니아가 결합된 형태의 용매화전자의 형태를 띠어 비금속적인 특성과 전해질 특성을 이룬다는 연구결과[7,8]와 MPM이 높을 경우에는 용매화전자에서 전자와 암모니아가 분리되어 전기전도도 증가와 함께 금속성 특성을 이룬다[5-9]는 연구결과와 부합된다. 이 뿐만 아니라 실시간으로 물질의 전기적 특성이 측정되는 리튬-암모니아를 이용한 열전 실험에서 고온부와 저온부를 달리하고 온도변화를 줌으로써 측정했을 때, 가열원의 위치에 따라 내부 물질의 색상변화가 이루어지고 온도변화량의 크기와 위치에 따라 전기적 특성 부호가 서로 변화되어 나타난다는 특징을 보인다. 이는 초기에 합성된 액체 상태의 리튬-암모니아 물질은 열에 의해 금속 상태와 전해질의 성격을 띠는 비금속 상태의 물질 둘로 나뉘어지며, 가열원의 위치에 따라 금속과 비금속으로의 상태를 변화하며 열전기적 특성을 보인다고 할 수 있다.

5. 결 론

본 논문에서는 기존 p-n type의 고체 금속화합물을 통한 열전이 아닌, 액체 상태의 메탈암모니아 솔루션을 이용한 열전실험 방법과 그 내용 및 결과에 대해 기술했다. 특히 열전 실험환경을 구성하는데 있어서, 리튬(Li)이 공기(산소, 수분과 결합) 중에 노출될 경우 빠르게 산화한다는 점과 암모니아의 경우 상온에서 쉽게 기화하는 특성을 고려하여, 순수한 상태의 리튬-암모니아 물질을 통한 실험이 이루어질 수 있도록 진공펌프로 무수분, 무산소 환경을 구성하였다. 또한 과거 메탈암모니아 솔루션의 열전 실험에서 제한된 실험 장비로 인해 온도변화에 따라 실시간으로 변화하는 여러 열전 특성들을 동시에 기록하여 분석하지 못한 부분을 개선하여 실험에 반영하였다. 이러한 환경에서 이루어진 리튬-암모니아 물질의 열전실험은, 영하 40 °C 미만의 저온에서 물질이 담긴 ‘U’자 관의 양측에 서로 다른 온도차(ΔT)를 줌으로써 온도차에 의해 전압과 전류가 발생된다는 것으로부터, 액체 상태의 리튬-암모니아에서 열전 현상이 나타남을 입증 하였다. 또한 리튬-암모니아의 열전으로 발생하는 전압이 증가하고 감소함에 따라 전류 또한 선형적으로 증가하고 감소하였으며, 발생된 전류에 따른 전압의 비는 금속의 농도(MPM)가 높아질수록 그 크기 또한 증가한다는 것을 보였다. 이로부터 고온만이 아닌 영하 40 °C 미만의 저온에서도 열전현상을 갖는 물질이 존재한다는 것과 물질의 상태에 있어서 지금까지 널리 알려진 고체 상태의 열전이 아닌 액체 상태에서도 열전현상이 나타난다는 것을 실험을 통해 확인했으며, 이는 금속화합물을 이용한 열전 원리는 다소 다를 지라도 금속성을 띠는 액체 상태의 물질이 온도차에 의한 전자의 이동으로부터 전기가 발생한다는 기본적인 열전 원리는 유사하다는 것을 알 수 있다.

향후 온도변화에 따라 고온부와 저온부로 나뉘어져 존재하는 물질의 금속 농도를 확인하여 농도 차에 의한 열전 데이터를 분석하고, 온

도 증가 시 액체에서 기체로 변화되어 발생하는 암모니아 가스가 물질의 금속 농도 변화와 열전에 미치는 영향이 있는지를 확인하여 압력변화에 따른 열전 특성 변화를 분석함으로써, 메탈암모니아 솔루션이 최적의 열전 효율을 보이는 온도, 농도, 압력범위 등의 최적의 열전 환경 조건을 찾아내는 것이 필요하다.

감 사

본 논문은 2011년도 동국대학교 연구비 지원에 의하여 이루어졌습니다.

참고문헌

1. Park, J. P. and Heo, W. H., "Technical Trend of Thermoelectric Cooling in Semiconductor Materials," RIST., Research Report, <http://www.rist.re.kr>, 1-29(2004).
2. Jovanovic, V., Ghamaty, S., Krommenhoek, D. and Bass, J. C., "High Coefficient of Performance Quantum well Thermoelectric Nano Cooler," ASME., Proceedings of IPACK2007, 1-7(2007).
3. Edwards, P. P., "Polarons, Bipolarons and Possible High-Tc Superconductivity in Metal-Ammonia Solutions," *Journal of Superconductivity*, **13**(6), 867-1000(2000).
4. Cohen, M. H. and Thompson, J. C., "The Electronic and Ionic Structures of Metal-ammonia Solutions," *Advances in physics*, **17**, 857-907(1968).
5. Miles, M. H. and Harris, W. S., "Decomposition Reaction of Concentrated lithium-Ammonia Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 459-462(1974).
6. Hayama, S., Skipper, N. T., Wasse, J. C. and Thompson, H., "X-ray Diffraction Studies of Solutions of Lithium in Ammonia: The Structure of the Metal-Nonmetal Transition," *J. Chem. Phys.*, **116**(7), 2991-2996(2002).
7. Joshua, J. and Morrel, H. C., "Metal-nonmetal Transition in Metal-ammonia Solutions," *Phys. Rev. B*, **13**(4), 1548-1568(1976).
8. THOMPSON, J. C., "Metal-Nonmetal Transition in Metal-Ammonia Solutions," *Reviews of modern physics*, **40**(4), 704-710(1968).
9. Chuev, G. N., Quémerais P., and Crain J., "Nature of the Metal-nonmetal Transition in Metal-ammonia Solutions. I. Solvated Electrons at Low Metal Concentrations," *J. Chem. Phys.*, **127** (2007).
10. Ottewill, G. A., "Metal Ammonia Solutions-pure Chemistry," *Education In Chemistry*, **36**(2), 48-49(1999).
11. Kraus, C. A., "Solutions of Metals in Non-metallic Solvents; IV. Material Effects Accompanying the Passage of An Electrical Current Through Solutions of Metal in Liquid Ammonia. Migration Experiments," *Am. Chem. Soc.*, **30**, 1323-1344(1908).
12. Hahne, S., Krebs, P. and Schindewolf, U., "Equilibrium Model for the Interpretation of the Conduction Properties of Metal-Ammonia Solutions," *J. Chem.* **55**, 2211-2216(1977).