



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0107221
(43) 공개일자 2017년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01) C01B 19/04 (2006.01)

H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/194 (2017.08)

C01B 19/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0030877

(22) 출원일자 2016년03월15일

심사청구일자 2016년03월15일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)

한국세라믹기술원

경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물
세라믹소재종합지원센터)

(72) 발명자

임영수

부산광역시 수영구 광안해변로15번길 68

서원선

서울특별시 용산구 이촌로 347 신동아아파트 3동
307호

이순일

경상남도 창원시 의창구 사림로158번길 26-17

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

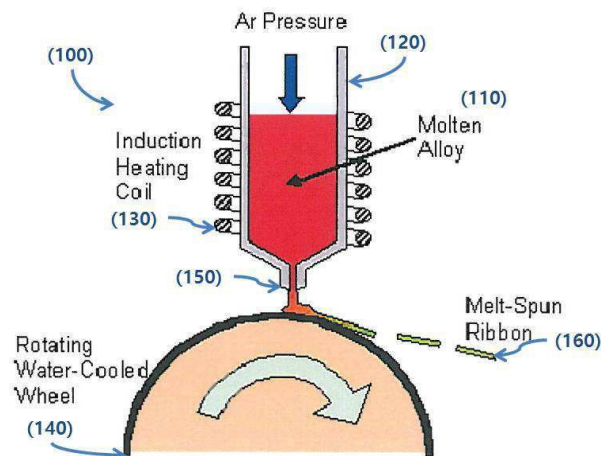
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 금속 소재와 그래핀 분말 혼합체를 유도용융방식으로 가열하여 상기 금속 소재 용융물 내에 그래핀이 분산된 혼합용융물을 얻는 단계; 및 상기 혼합용융물을 원통형 중축을 회전축으로 회전하는 원통형 휠(wheel)의 외면에 방사하여 급냉 응고시키는 단계를 포함하는, 그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/14 (2013.01)

H01L 35/16 (2013.01)

C01B 2204/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A2A01005929

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(핵심-개인)

연구과제명 고온안정성이 우수하며 구조적으로 다결정-전기적으로 단결정인 그래핀 복합 열전 복합소

재

기 여 율 6/10

주관기관 부경대학교

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10048035

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 핵심소재원천기술개발사업

연구과제명 고차 나노구조 제어를 통한 Pilot Scale급 Bi-Te계 열전 에너지변환소재 기술개발

기 여 율 4/10

주관기관 (주)희성금속

연구기간 2013.11.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 소재와 그래핀 분말 혼합체를 유도용융방식으로 가열하여 상기 금속 소재 용융물 내에 그래핀이 분산된 혼합용융물을 얻는 단계; 및

상기 혼합용융물을 원통형 종축을 회전축으로 회전하는 원통형 휠(wheel)의 외면에 방사하여 급냉 응고시키는 단계를 포함하는,

그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 소재는 열전 소재임을 특징으로 하는,

그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

그래핀 분말은 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide) 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는,

그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 열전 소재는 칼코게나이트(chalcogenide)계 열전소재, 안티모나이드(antimonide)계 열전 소재, 테트라헤드라이트(tetrahedrite)계 열전소재, 하프-호이슬러(half-Heusler)계 열전소재, 및 IV족 반도체계 열전소재 중 어느 하나 이상의 소재를 포함하는,

그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복합 소재 분말은 리본 형상이고, 이의 일면에 그래핀이 균일 도포됨을 특징으로 하는,

그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 소재는 Bi_2Te_3 이고, 복합 소재 분말은 리본 형상이며, 이의 일면은 수지상을 포함하고, 상기 그래핀은

상기 수지상 면 쪽에 분포됨을 특징으로 하는,
그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법.

청구항 7

하단에 노즐을 가지고, 금속분말 및 그래핀 분말 혼합물을 수용하는 유도용융챔버;

상기 유도용융챔버 외면에 감겨 있는 고주파 전류가 흐르도록 구성된 코일; 및

상기 노즐 하단에 이격 위치된 원통형 휠로서, 원통형 종축을 회전축으로 하여 회전하도록 구성된 원통형 휠을 포함하는, 그래핀 복합 소재 제조 장치로서,

상기 유도용융챔버는 상기 코일에 의해 유도된 와전류에 의해 상기 혼합물을 가열하여 그래핀 분말이 분산된 혼합용융물을 형성하고, 상기 노즐을 통해 상기 혼합용융물을 상기 원통형 휠의 외면으로 방사하도록 구성된,

그래핀 복합 소재 제조 장치.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 원통형 휠은 이의 외면을 냉각시키도록 구성된 냉각수단을 포함하는,

그래핀 복합 소재 제조 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀이 고르게 분산된 금속복합체의 제조 방법; 이 제조방법을 위한 시스템 및 이렇게 제조된 금속 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀이 금속 내에 균일하게 분산된 그래핀 금속 복합체의 제조에 있어서, 용융법이 사용되나, 이러한 용융법은 그래핀 보다 낮은 용점을 지니는 금속은 우선적으로 용융되고 그래핀은 밀도차이로 인하여 용융된 용융체의 상부에 뜨게 되면서, 그래핀의 고른 분산을 얻기 어려운 문제점이 있다.

[0003] 특히, 열전소재는 그래핀과의 복합체로서 성능을 향상시키려는 시도가 이뤄지고 있으나, 상기와 같은 문제로 그래핀을 고르게 분산시키기 어려운 실정이다.

[0004] 열전소재란 열전에너지변환이 가능한 소재로서 열전에너지변환은 제백 효과와 펠티에르 효과를 통칭한다. 제백 효과는 서로 다른 두 개의 도체로 이뤄진 한 회로에서 도체 간의 접점에 다른 온도를 가해주면 전류 또는 전압이 발생하는 현상으로서, 뜨거운 곳에서 차가운 곳으로 이동하는 열흐름이 전류를 발생시키는 것을 지칭한다. 또한 펠티에르 효과는 서로 다른 도체로 이뤄진 회로를 통해 직류전류를 흐르게 하면, 전류의 방향에 따라 서로 다른 도체 사이의 접합의 한쪽은 가열되는 반면 또 다른 한쪽은 냉각되는 현상을 지칭한다.

[0005] 열전에너지 변환의 효율은 열전소재의 성능에 좌우되는데, 이러한 열전소재의 성능을 무차원 열전성능지수(dimensionless thermoelectric figure of merit)인 ZT로 나타낸다. 여기에서 Z는 전기전도도(σ)와 제백계수(S)의 제곱을 열전도도(k)로 나뉜 값($Z = \sigma S^2 / k$)이며, T는 절대온도를 나타낸다. 따라서 열전소재의 성능지수를 올리기 위해서는 낮은 열전도도가 필수적이다.

[0006] 따라서, 통상의 열전소재에 그래핀을 분산하여 제작한 그래핀 복합 열전소재는 그래핀이 분산되지 않은 열전소재 대비 그래핀에 의해 유도되는 포논 산란을 통해 열전도율이 저감 될 수 있어, 통상의 열전소재 대비 우수한 열전 성능을 구현할 수 있다. 이렇듯 통상의 열전소재 대비 그래핀 복합 열전소재의 장점은 이미 대한민국 공개특허공보 제 10-2015-0057760호에 기재하고 있으나, 그 제조 방법에 대해서는 제안된 바 없다.

[0007] 용융법을 통하여 그래핀 복합 열전소재를 제작하기 위해 그래핀 분말과 통상의 열전소재의 혼합물을 용융하여 응고시키면, 그래핀 보다 낮은 용점을 지니는 통상의 열전소재는 우선적으로 용융되고 그래핀은 밀도차이로 인하여 용융된 통상의 열전소재 용융체의 상부에 뜨게 되므로, 서냉(slow cooling) 시 그래핀의 고른 분산을 기재하기 어렵다.

[0008] 뿐만 아니라, 2차원 나노물질인 그래핀과 통상의 열전소재의 복합화된 분말을 제작하고 이를 소결하여 그래핀 복합 열전소재를 만드는 것은 기계적인 혼합만으로도 가능하지만 균일하게 이뤄지기는 어려우며 또한 열전소재를 합성하는 공정, 합성된 열전소재를 분말화하는 공정, 분말화된 열전소재를 그래핀과 기계적인 방식으로 혼합하는 공정이 수반되어 실질적인 활용에 제약이 따를 수 있다. 한편, 화학적인 방법을 활용하여 열전소재 분말의 표면에 그래핀 분말을 코팅하거나 또는 그래핀 분말 표면에 화학적인 방법으로 열전소재를 성장시킴으로 비교적 그래핀이 고르게 분산된 열전소재 분말 및 이를 소결하여 제작한 열전소재에 대한 보고가 있어 왔다. 일 예로 산화아연 나노 분말에 그래핀을 코팅하는 제작 방법은 대한민국 특허 제 10-1494612호에 공개된 바 있다. 그러나 이는 먼저 열전소재 분말을 제적하는 공정 및 이를 화학적인 방법으로 처리하여 복합화하는 공정을 수반하는 공정의 번거로움으로 인하여 실질적인 활용에 많은 제약이 따를 수 있다.

발명의 내용

[0009] 본 발명은 상기한 문제점을 극복한, 그래핀이 고르게 분산된 금속복합체의 제조 방법; 이 제조방법을 위한 시스템 및 이렇게 제조된 금속복합체를 제공함을 목적으로 한다.

[0010] 일 측면으로서, 본 발명은 금속 소재와 그래핀 분말 혼합체를 유도용융방식으로 가열하여 상기 금속 소재 용융물 내에 그래핀이 분산된 혼합용융물을 얻는 단계; 및 상기 혼합용융물을 원통형 종축을 회전축으로 회전하는 원통형 휠(wheel)의 외면에 방사하여 급냉 응고시키는 단계를 포함하는, 그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법을 제공한다.

[0011] 유도 가열(induction heating)이란 전자기 유도를 이용하여 금속물체를 가열시키는 방법이다. 코일에 전류가 공급되면 가열하고자 하는 금속에 와전류(eddy currents)가 발생하고, 금속의 저항에 의해 발생된 줄 열(Joule heating)이 온도를 높게 된다. 유도가열기의 구조는 한두 개의 전자석의 조합과 같이 감긴 코일로 구성되어 있으며, 이러한 코일로 고주파의 교류전류가 흐르게 된다. 자기이력손실 또한 금속의 온도를 높이는 원인 중 하나이다.

[0012] 이러한 본 발명의 유도용융방식은 금속 소재 및 그래핀 분말 혼합체를 와전류에 의해 가열함으로써 용융물 내에 그래핀이 균일하게 분산될 수 있다. 이렇게 그래핀이 균일분산된 금속 용융물을 빠르게 회전하는 휠에 방사되면 용융물은 급속응고되면서 그래핀이 균일 분산된 복합소재 분말을 제조할 수 있다. 이러한 복합소재는 작은 리본 형상을 가진다.

[0013] 그래핀 분말은 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide) 분말을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 그래핀 복합 소재 분말의 제조 방법.

[0015] 상기 금속은 열전 소재일 수 있으며, 상기 열전 소재는 바람직하게는 Bi_2Te_3 및 그 합금을 포함하는 칼코게나이드(chalcogenide)계 열전소재, CoSb_3 및 그 합금을 포함하는 안티모나이드(antimonide)계 열전 소재, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 및 그 합금을 포함하는 테트라헤드라이트(tetrahedrite)계 열전소재, HfNiSn , HfCoSb 및 그 합금을 포함하는 하프-호이스러(half-Heusler)계 열전소재, Si, Sn, Ge 및 그 합금을 포함하는 IV족 반도체계 열전소재 등 제벡(Seebeck) 효과에 기반한 열전발전 및 펠티에르(Peltier) 효과에 기반한 열전냉각에 활용이 그래핀과의 복합화 없이도 구현된다고 알려진 소재일 수 있다.

[0016] 이러한 열전소재 분말은 통전가압소결 또는 고온가압소결 등 통상의 알려진 방법으로 소결될 수 있으며, 이는 열전도도의 저감을 가져올 수 있어서 고효율 열전소재일 수 있다.

[0017] 이 방법에 의해 제조된 복합 소재 분말은 리본 형상을 가진다. 빠르게 회전하는 원통형 휠의 차가운 표면에 노출로부터 방사된 용융물은 급냉하게 되고 급속응고된 재료는 상기 원통형 휠는 빠르게 회전하기 때문에 원통형 휠의 표면으로부터 분리되면서 유선형 리본 형상을 가지고, 원통형 휠의 표면에 닿지 않는 타면 쪽에 그래핀이 고르게 분포된다.

[0018] 상기 금속 소재는 Bi_2Te_3 이고, 복합 소재 분말은 리본 형상이며, 이의 일면은 수지상을 포함하고, 상기 그래핀은 상기 수지상 면 쪽에 분포됨을 특징으로 한다.

[0019] 다른 측면으로서, 본 발명은 하단에 노즐을 가지고, 금속분말 및 그래핀 분말 혼합물을 수용하는 유도용융챔버; 상기 유도용융챔버 외면에 감겨 있는 고주파 전류가 흐르도록 구성된 코일; 및 상기 노즐 하단에 이격 위치된 원통형 휠로서, 원통형 종축을 회전축으로 하여 회전하도록 구성된 원통형 휠을 포함하는, 그래핀 복합 소재 제조 장치로서, 상기 유도용융챔버는 상기 코일에 의해 유도된 와전류에 의해 상기 혼합물을 가열하여 그래핀 분말이 분산된 혼합용융물을 형성하고, 상기 노즐을 통해 상기 혼합용융물을 상기 원통형 휠의 외면으로 방사하도록 구성된, 그래핀 복합 소재 제조 장치를 제공한다.

[0020] 상기 원통형 휠은 이의 외면을 냉각시키도록 구성된 냉각수단을 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 용융방사법에 의한 그래핀 복합 소재 제조 장치를 예시하는 모식도이다.

도 2 및 3은 본 특허에서 제안하는 하나의 실시예로서, 통상의 열전소재인 Bi_2Te_3 계 열전소재에 상기의 제안된 방식을 적용하여 제작한 그래핀 복합 열전소재 분말의 표면 형상을 보여주는 주사전자현미경 상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0023] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0025] 도 1은 본 발명의 용융방사법에 의한 그래핀 복합 소재 제조 장치를 예시하는 모식도이다.

[0026] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 그래핀 복합 소재 제조 장치(100)는 하단에 노즐(150)을 가지고, 금속분말 및 그래핀 분말 혼합물을 수용하는 유도용융챔버(120); 상기 유도용융챔버(120) 외면에 감겨 있는 고주파 전류가 흐르도록 구성된 코일(130); 및 상기 노즐(150) 하단에 이격 위치된 원통형 휠(140)로서, 원통형 종축을 회전축으로 하여 회전하도록 구성된 원통형 휠(140)을 포함한다.

[0027] 상기 유도용융챔버(120) 내의 혼합물은 전자기유도가열되어 혼합물의 금속을 용융시키며 그래핀은 용융물 내에 균일 분산된다. 이렇게 그래핀이 균일 분산된 용융물은 노즐(150)을 통해 빠르게 회전하는 원통형 휠(140)의 차가운 외면에 방사되고, 방사된 용융물은 급속응고되면서 그래핀이 균일 분산된 복합분말이 제조된다.

[0028] 이러한 본 발명의 그래핀 복합 소재 제조 시스템 및 방법에 의하면, 그래핀이 고르게 분산된 그래핀 금속 복합재, 특히 그래핀 분산된 열전 복합체 분말의 대량 생산이 간단한 공정으로 가능하다.

실시예 1

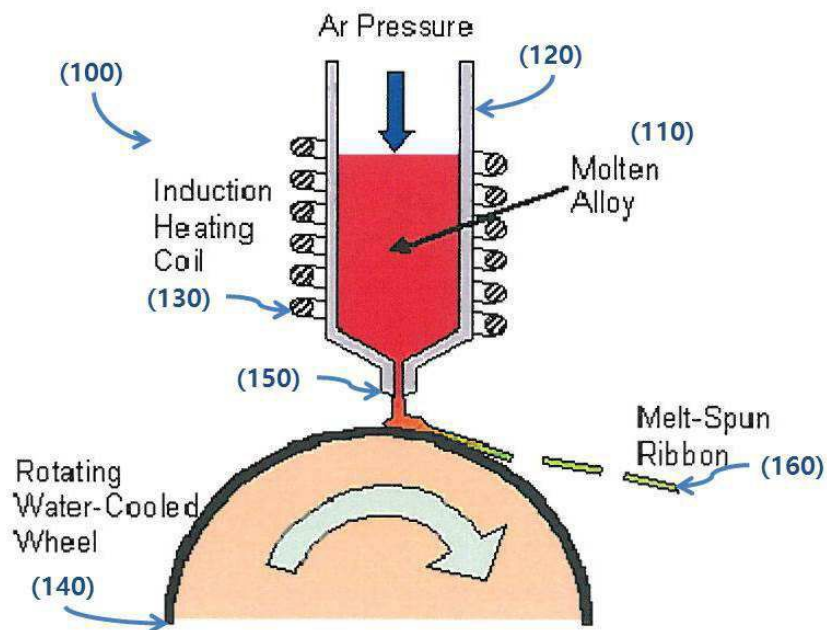
[0029] 본 발명의 예시적인 실시예로서, 상기 방법 및 시스템을 활용하여 열전소재인 Bi_2Te_3 를 그래핀과 함께 유도가열 융용시켜 빠르게 회전하는 휠의 차가운 표면에 방사하여 급속 응고시켜 그래핀 복합 열전소재 분말을 제조하였다. 도 4의 사진과 같이 약 $5\mu\text{m}$ 의 직경을 가지는 그래핀 분말이 분산된 2mm 길이의 리본 형상의 복합재료가 제조되었다. 또한, 도 2에서 확인되는 바와 같이 Bi_2Te_3 의 일 표면은 그래핀으로 고르게 덮여 있음을 확인할 수 있다. 그리고 도 3에서 확인되는 바와 같이, 이의 일면이 수지상 형태임을 확인할 수 있다.

실시예 2

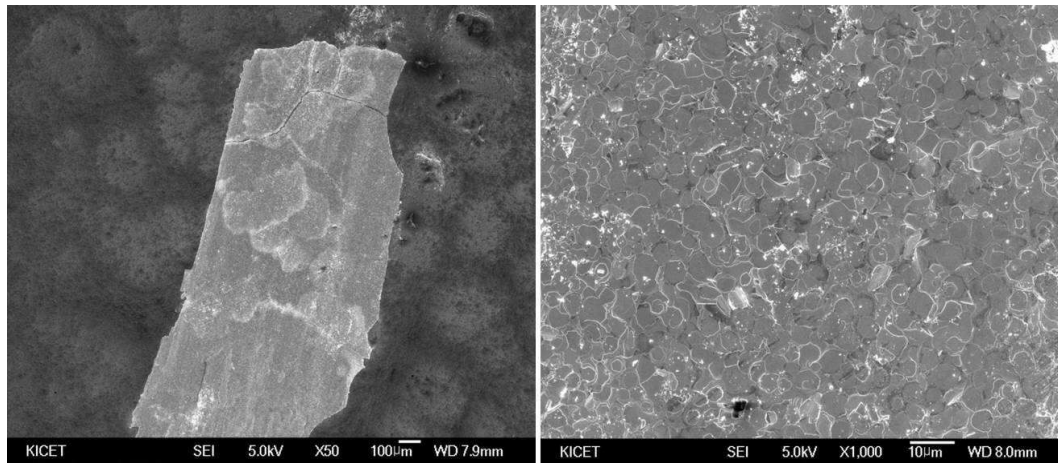
[0030] 또 다른 본 발명의 예시적인 실시예로서, 상기 방법 및 시스템을 활용하여 열전소재인 Cu_2Se 를 그래핀과 함께 유도가열융용시켜 빠르게 회전하는 휠의 차가운 표면에 방사하여 급속 응고시켜 그래핀 복합 열전소재 분말을 제조하였다. 도 5의 사진과 같이 그래핀 분말이 분산된 리본 형상의 복합재료가 제조되었다.

도면

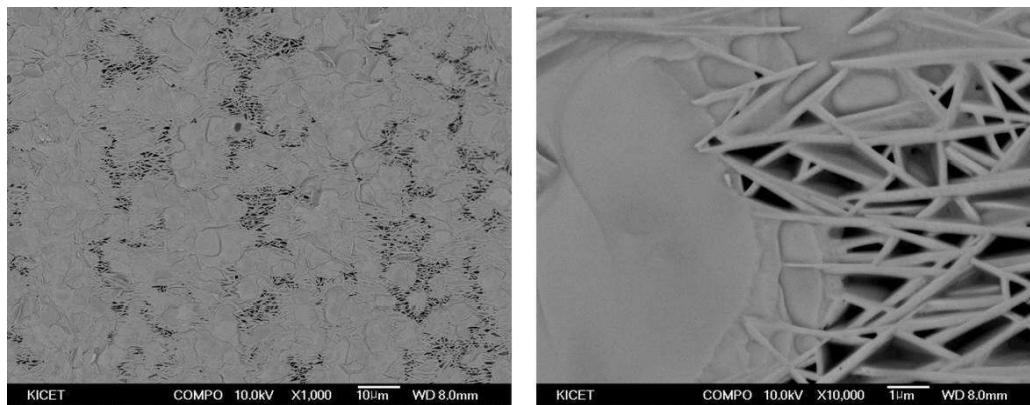
도면1



도면2



도면3



도면4



도면5

