(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0085299
(43) 공개일자 2011년07월27일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0005003
(22) 출원일자 2010년01월20일
심사청구일자 2010년01월20일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
하국현
부산광역시 북구 화명동 대림타운 410-1102
김경태
대전광역시 서구 월평3동 하나로아파트 105동 1304호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김기문

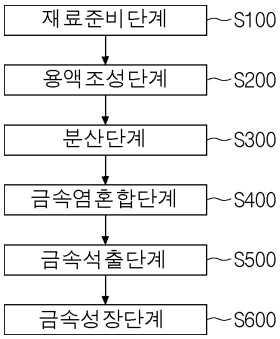
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 열전나노복합분말 및 이의 제조방법

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 열전나노복합분말은, 나노소재가 계면활성제에 분산된 형태의 콜로이드분산용액에 추가된 비스무스(Bi)염, 텔루륨(Te)염 및 환원제에 의해 상기 나노소재 외측에 나노합금금속분말이 석출되도록 하여 상기 나노합금금속분말 내부에 나노소재가 분산된 형태를 갖는다. 이와 같이 구성되는 본 발명에 따르면, 열전성능이 향상되고 열전소재를 제조할 수 있는 원료분말인 열전나노복합분말을 보다 간소한 공정으로 제조 가능한 이점이 있다. 또한 본 발명에 의한 열전나노복합분말을 소결하여 확보한 벌크형 열전소재는 내부에 분산된 나노소재의 효과로 전기전도도 제어와 열전도도 감소의 적절한 조합이 가능하여 높은 열전성능을 확보할 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

이혜문

경상남도 창원시 반림동 10 노블파크 101동 403호

이길근

부산광역시 해운대구 좌동 두산동국아파트 109-603

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K00060-071

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 나노스파이크 입자 형성에 의한 미세조직 제어기술 개발

기여율

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2010년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

나노소재가 계면활성제에 분산된 형태의 콜로이드분산용액에 추가된 비스무스(Bi)염, 텔루륨(Te)염 및 환원제에 의해 상기 나노소재 외측에 나노합금금속분말이 석출되도록 하여 상기 나노합금금속분말 내부에 나노소재가 분산된 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 열전나노복합분말.

청구항 2

나노소재가 계면활성제에 분산된 형태의 콜로이드분산용액에 추가된 비스무스(Bi)염, 텔루륨(Te)염 및 환원제에 의해 상기 나노소재 외측에 나노합금금속분말이 석출되도록 하여 상기 나노합금금속분말 내부에 나노소재의 일부가 삽입된 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 열전나노복합분말.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 나노소재는 금속산화물 나노입자, 카본나노튜브, 카본블랙 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열전나노복합분말.

청구항 4

이종(異種)용매와, 나노소재와, 금속염과, 계면활성제 및 환원제를 준비하는 재료준비단계와,

상기 계면활성제에 나노소재를 혼합하여 제1혼합용액을 조성하는 용액조성단계와,

상기 제1혼합용액에 포함된 나노소재를 분산하여 콜로이드분산용액을 형성하는 분산단계와,

상기 콜로이드분산용액에 금속염 및 환원제를 혼합하여 제2혼합용액을 조성하는 금속염혼합단계와,

상기 제2혼합용액에 혼합된 금속염으로부터 나노합금금속분말을 석출하는 금속석출단계와,

상기 나노소재의 외면에 나노합금금속분말을 성장시켜 열전나노복합분말을 형성하는 금속성장단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 재료준비단계에서 분산과 마이셀(Micell) 형성을 위한 이종(異種)용매는 무극성의 핵산(Hexzne), 헵탄(Heptane)을 포함하는 무극성수용액 또는 octylether, Ethyleneglycol 중 어느 하나가 적용됨을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 재료준비단계의 나노소재는 금속산화물 나노입자, 카본나노튜브, 카본블랙 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 상기 금속염혼합단계의 금속염은 비스무스 아세테이트(Bi acetate), 비스무스 클로라이드(Bi chloride), 텔루륨 클로라이드(Te chloride) 중 하나 이상이 선택적으로 적용됨을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.나노복합분말의 제조방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서, 상기 재료준비단계에서, 계면활성제는, Oleylamine, Trioctylphosphine(TOP), Oleic Acid 중 어느 하나가 적용됨을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서, 상기 금속성장단계는 150~200℃의 범위에서 2시간 동안 실시되며, 상기 환원제는 1,2

Hexadecanediol 또는 Hydrazine이 적용됨을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.

청구항 10

제 4 항에 있어서, 상기 금속석출단계는, 금속산화물 나노입자가 적용된 나노소재 외면에 나노합금금속분말을 핵생성하는 과정임을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.

청구항 11

제 4 항에 있어서, 상기 금속석출단계는, 계면활성제로 이루어진 마이셀(micell) 내측에서 금속산화물 나노입자, 카본나노튜브, 카본블랙 중 하나 이상의 외면에 나노합금금속분말을 핵생성하는 과정임을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.

청구항 12

제 4 항에 있어서, 상기 금속석출단계는, 계면활성제로 구성된 마이셀(micell)의 형태가 유지될 수 있는 100℃ 이하의 온도에서 hydrazine 환원제에 의해 나노합금금속을 핵생성시키는 과정임을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.

청구항 13

제 10 항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속성장단계는,

상기 나노합금금속분말 내부에 나노소재의 일부가 수용되거나 모두 포함되도록 하는 과정임을 특징으로 하는 열전나노복합분말의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노소재가 포함된 콜로이드분산용액에 금속염 및 환원제를 추가하여 나노소재 외측에 나노합금금속분말을 석출함으로써 나노합금금속분말 내부에 나노소재가 분산되거나 적어도 일부가 삽입된 형태를 갖도록 한 열전나노복합분말 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 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 있다.

[0004] 상기된 열전재료의 열전성능지수는 무차원 성능지수인 $ZT=(\sigma \alpha^2/\kappa)T$ 값으로 표현 가능하며, 전기전도도와 열전도도 그리고 제백계수의 제어를 통해 성능지수 향상이 가능하다.

[0005] (α: 제벡 계수 (Seebeck coefficient), σ: 전기전도도, κ: 열전도도)

[0006] 열전재료의 성능지수가 높다는 것은 열전재료의 에너지 변환효율이 높다는 것을 의미하는데, 이러한 성능지수를 높이기 위해서는 전기전도도를 높이거나 열전도도를 감소시킬 필요가 있다.

[0007] 일반적으로 제벡(Seebeck)계수, 전기전도도는 주로 전하의 이동특성과 관련 있고, 열전도도는 주로 포논(phonon)의 이동에 의존하기 때문에 이를 고려한 미세조직의 제어가 필요하다.

[0008] 보다 구체적으로 말하면, 열전재료 내에서 전하의 산란은 최대한 감소시켜 전기전도도를 제어하고, 열전재료 내 포논(phonon)의 산란을 증가시켜 열전도도 감소를 유도함으로써 결과적으로 성능지수를 향상시킬 수 있다.

[0009] 주지된 바와 같이, 높은 성능지수를 가지는 열전재료를 제조하기 위해 기존에는 단일소재 시스템으로 재료를 나

노구조화하는 방법이 주로 이용되었다.

[0010] 즉, 결정립을 나노화함으로써 재료 내 계면의 양을 증가시키고 포논과 전하제어 효과를 확보하고자 한 것이다. 이를 위한 재료공정 기술로는 기존에는 주로 단결정성장법과 분말야금법(용해+응고+분쇄+소결, 단순 기계적 밀링)이 사용되고 있다.

[0011] 그러나, 단결정성장법으로 제조된 열전재료는 단결정재료로서 전기적 특성의 향상에는 유리하나 열전도도를 감소시키는 데에는 한계가 있으며, 분말야금법으로 제조된 열전재료 역시 다결정재료로서 열전도도 감소에는 유리하나 낮은 전기전도도를 가져 성능지수의 향상에는 한계가 있다.

[0012] 기존 방법으로 열전재료의 성능지수를 향상시키기 위해 대한민국 등록 특허 제795194호에는 "기계적 밀링-혼합 방법에 의한 열전재료 제조방법 및 이에 의한 열전재료"가 개시되어 있다.

[0013] 그러나, 이러한 종래의 기술은 다결정화 및 나노구조화를 단일금속 소재에서 이루어 열 및 전기적 특성을 제어하고자 하였기 때문에 성능향상에 한계가 있다. 따라서, 본 발명에서는 단순히 기존의 나노결정립화 경향을 활용하면서 동시에 나노분산상을 사용한 복합재료 형태의 열전재료를 제조함으로써 포논과 전하를 효과적으로 제어하고자 한다.

[0014] 또한, 기계적 밀링 공정으로는 나노소재의 응집문제가 발생하여 제조된 열전분말의 소결후에도 분산상으로 사용되어야 할 나노소재가 Bi-Te 열전 소재와 결합하지 못하게 되므로 복합재료 개념을 쉽게 구현하지 못하는 문제점이 있다.

[0015] 그 이유로는 기계적 혼합방법을 사용하면 나노수준의 미세한 분산상인 나노소재 사이의 응집 해소가 어렵고 나노소재가 Bi-Te 금속분말 내부에 존재하기 보다는 표면에 존재하기 때문이다.

[0016] 나노분산상이 분말표면에 존재하면 소결이후에도 결정립계에 분산상이 위치하게 되므로 다결정에 의한 결정립계 효과와 분산상의 효과가 동시에 나타나므로 상승효과를 확보하기가 어렵다. 따라서 나노 분산상은 결정립계 내부에 분산되어 존재하는 것이 열전도도 감소와 전기전도도 유지 측면에서 더욱 효과적인 방법이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 보다 구체적으로는, 나노소재가 포함된 콜로이드분산용액에 금속염 및 환원제를 추가하여 나노소재 외측에 나노합금금속분말을 석출함으로써 나노합금금속분말 내부에 나노소재가 분산되거나 적어도 일부가 삽입된 형태를 갖도록 한 열전나노복합분말 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 다른 목적은, 계면활성제로부터 형성된 마이셀(micell)을 적용하여 마이셀 내부에서 나노소재 외측에 나노합금금속분말이 석출되도록 함으로써 나노합금금속분말 내부에 나노소재가 분산되거나 적어도 일부가 삽입된 형태를 갖도록 한 열전나노복합분말 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 열전나노복합분말은, 나노소재가 계면활성제에 분산된 형태의 콜로이드분산용액에 추가된 비스무스(Bi)염, 텔루륨(Te)염 및 환원제에 의해 상기 나노소재 외측에 나노합금금속분말이 석출되도록 하여 상기 나노합금금속분말 내부에 나노소재가 분산된 형태를 갖는다.

[0020] 본 발명의 다른 실시예에 따른 열전나노복합분말은, 나노소재가 계면활성제에 분산된 형태의 콜로이드분산용액에 추가된 비스무스(Bi)염, 텔루륨(Te)염 및 환원제에 의해 상기 나노소재 외측에 나노합금금속분말이 석출되도록 하여 상기 나노합금금속분말 내부에 나노소재의 일부가 삽입된 형태를 갖는다.

[0021] 상기 나노소재는 금속산화물 나노입자, 카본나노튜브, 카본블랙 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명에 의한 열전나노복합분말의 제조방법은, 나노소재와, 금속염과, 계면활성제 및 환원제를 준비하는 재료준비단계와, 상기 계면활성제에 나노소재를 혼합하여 제1혼합용액을 조성하는 용액조성단계와, 상기 제1혼합용액에 포함된 나노소재를 분산하여 콜로이드분산용액을 형성하는 분산단계와, 상기 콜로이드분산용액에 금속염 및 환원제를 혼합하여 제2혼합용액을 조성하는 금속염혼합단계와, 상기 제2혼합용액에 혼합된 금속염으로부터 나노합금금속분말을 석출하는 금속석출단계와, 상기 나노소재의 외면에 나노합금금속분말을 성장시켜 열전나노

복합분말을 형성하는 금속성장단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 재료준비단계의 나노소재는 금속산화물 나노입자, 카본나노튜브, 카본블랙 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 금속염혼합단계의 금속염은 비스무스 아세테이트(Bi acetate), 비스무스 클로라이드(Bi chloride), 텔루륨 클로라이드(Te chloride) 중 하나 이상이 선택적으로 적용됨을 특징으로 한다.

[0025] 상기 재료준비단계에서 분산과 마이셀(Micell) 형성을 위한 이종(異種)용매로서 무극성의 핵산(Hexzne) 또는 헵탄(Heptane)이 적용되며, 계면활성제는, Oleylamine, Trioctylphosphine(TOP), Oleic Acid 중 어느 하나가 적용됨을 특징으로 한다.

[0026] 상기 금속성장단계는 180℃에서 2시간 동안 실시되며, 상기 환원제는 1,2Hexadecanediol 또는 Hydrazine 이 적용됨을 특징으로 한다.

[0027] 상기 금속석출단계는, 금속산화물 나노입자가 적용된 나노소재 외면에 나노합금금속분말을 핵생성하는 과정임을 특징으로 한다.

[0028] 상기 금속석출단계는, 계면활성제로 이룰어진 마이셀(micell) 내측에서 금속산화물 나노입자, 카본나노튜브, 카본블랙 중 하나 이상의 외면에 나노합금금속분말을 핵생성하는 과정임을 특징으로 한다.

[0029] 상기 금속성장단계는, 상기 나노합금금속분말 내부에 나노소재의 일부가 수용되거나 모두 포함되도록 하는 과정임을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0030] 이상 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 열전나노복합분말에서는, 나노합금금속분말 내부에 나노소재가 분산된 형태를 갖거나 일부 삽입된 형상을 갖도록 구성하였다.

[0031] 따라서, 본 발명으로 제조된 나노소재/Bi-Te 복합분말을 소결하여 벌크화된 열전소재로 사용할 경우 나노크기의 Bi-Te계 기지재료가 소결이후에도 나노결정립으로 유지가 되고 당 기지내에 분산되어 있는 나노소재가 서로 분산된 상태로 존재한다.

[0032] 따라서 Bi-Te 열전소재의 기지 나노결정립계화에 의한 격자 포논 산란효과와 나노소재 분산효과에 의한 산란효과가 동시에 나타나 열전도도가 크게 감소될 수 있고, 전도성의 나노소재가 사용될 경우 전기전도도의 유지가 가능하여 궁극적으로 ZT값이 향상된 복합재료 형태의 열전소재를 확보할 수 있다.

[0033] 특히, 전도성의 나노소재를 포함할 경우 전기전도도가 높아지거나 유지되므로 기존의 비전도성 분산상을 사용한 경우보다 열전성능이 보다 향상된 소재를 제조할 수 있는 핵심 원료분말로 사용될 수 있다.

[0034] 왜냐하면 일반적으로 포논(phonon)의 파장은 1~2㎚이며 전자의 파장은 10~50㎚로 알려져 있으므로, 10㎚ 이하의 크기를 가지는 나노소재를 사용할 경우 전기전도도는 유지하면서 열전도도는 효과적으로 감소시킬 수 있을 것으로 기대되기 때문이다.

[0035] 그리고 본 발명의 화학 공정에 의한 열전나노복합분말의 제조방법은, 나노소재가 포함된 콜로이드분산용액에 이종의 금속염을 혼합하여 분산하고, 환원제를 추가하여 나노소재 외측에 나노금속합금을 석출함으로써 나노합금금속분말 내부에 나노소재가 분산된 형태를 갖도록 하거나 Bi와 Te으로 이루어진 나노합금금속분말 내부에 나노소재의 일부가 삽입된 형태를 갖도록 구성하였다.

[0036] 본 공정을 통해 나노소재는 분말 상태에서 이미 내부에 분산되어 있으므로 분말의 소결 후에도 결정립 내에서 분산상태는 계속 유지될 수 있을 것으로 기대되며, 따라서, 기존의 Bi-Te 단일 소재시스템의 나노결정립화에 의한 장점과 나노분산상이 첨가된 복합재료의 장점을 동시에 구현할 수 있으므로 열전 원료분말로서 활용가치가 높다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1 은 종래기술에 의한 기계적 공정에 의한 열전나노복합분말의 제조방법을 나타낸 공정 순서도.

도 2a 내지 도 2c는 본 발명에 의한 열전나노복합분말의 구성을 보인 개략도.

도 3 은 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법을 나타낸 공정 순서도.

도 4 는 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법에서 일 단계인 금속석출단계의 일실시예의 과정을 나타낸 개요도.

도 5 는 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법에서 일 단계인 금속석출단계의 다른 실시예의 과정을 나타낸 개요도.

도 6 은 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법에 따라 제조된 열전나노복합분말의 확대 사진.

도 7 은 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법에 따라 제조된 열전나노복합분말의 성분분석 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하에서는 첨부된 도 2를 참조하여 본 발명에 의한 열전나노복합분말의 구성을 설명한다.

[0039] 도 2a 내지 도 2c는 본 발명에 의한 열전나노복합분말의 구성을 보인 개략도가 도시되어 있다.

[0040] 이들 도면과 같이, 본 발명의 바람직한 실시예의 열전나노복합분말(10)은 다양한 형상을 가질 수 있다.

[0041] 즉, 상기 열전나노복합분말(10)은 비스무스(Bi)와 텔루륨(Te)으로 이루어진 나노합금금속분말(12) 내부에 나노소재(14)가 분산된 형태를 갖거나(도 2a 및 도 b), 나노합금금속분말(12) 내부에 나노소재(14)의 일부가 삽입된 형태(도 2c)를 갖는다.

[0042] 그리고, 상기 나노소재(14)는 다양하게 변경 실시될 수 있다. 즉, 상기 나노소재(14)는 금속산화물 나노입자, 카본나노튜브(CNT) 카본블랙(CB) 등 다양하게 적용 가능하다.

[0043] 그리고, 상기 나노소재(14)는 금속산화물 나노입자 또는 카본블랙의 경우 5 내지 10㎚의 크기를 가지며, 카본나노튜브가 적용된 경우 5 내지 20㎚의 지름과 수백㎚ 내지 수㎛의 길이를 갖는다.

[0044] 따라서, 상기 나노소재(14)는 적용된 재료에 따라 도 2a 내지 도 2c와 같이 다양한 형상을 가질 수 있다.

[0045] 이하 첨부된 도 3 내지 도 5를 참조하여 본 발명에 의한 열전나노복합열전나노복합분말(10)의 제조방법을 설명한다.

[0046] 도 3에는 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법을 나타낸 공정 순서도가 도시되어 있고, 도 4에는 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법에서 일 단계인 금속석출단계의 일실시예의 과정을 나타낸 개요도가 도시되어 있으며, 도 5에는 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법에서 일 단계인 금속석출단계의 다른 실시예의 과정을 나타낸 개요도가 도시되어 있다.

[0047] 도면과 같이, 본 발명에 따른 열전나노복합분말의 제조방법은, 나노소재가 포함된 콜로이드분산용액에 금속염 및 환원제를 추가하여 나노소재 외측에 나노합금금속분말(12)을 석출함으로써 나노합금금속분말(12) 내부에 나노소재가 분산되거나 적어도 일부가 삽입된 형태를 갖도록 한 열전나노복합열전나노복합분말(10)이 제조될 수 있도록 한다.

[0048] 보다 구체적으로 살펴보면, 용매와, 나노소재(14)와, 금속염과, 계면활성제 및 환원제를 준비하는 재료준비단계(S100)와, 상기 계면활성제에 나노소재를 혼합하여 제1혼합용액을 조성하는 용액조성단계(S200)와, 상기 제1혼합용액에 포함된 나노소재(14)를 분산하여 콜로이드분산용액을 형성하는 분산단계(S300)와, 상기 콜로이드분산용액에 금속염 및 환원제를 혼합하여 제2혼합용액을 조성하는 금속염혼합단계(S400)와, 상기 제2혼합용액 혼합된 금속염으로부터 나노합금금속분말(12)을 석출하는 금속석출단계(S500)와, 상기 나노소재(14)의 외면에 나노합금금속분말(12)을 성장시켜 열전나노복합열전나노복합분말(10)을 형성하는 금속성장단계(S600)로 이루어진다.

[0049] 상기 재료준비단계(S100)에서 나노소재(14)는 전술한 바와 같이 금속산화물 나노입자나 카본나노튜브 또는 카본블랙이 선택적으로 적용되며, 화학적 공정에 의해 외벽에 성장된 나노합금금속분말(12)의 내부에 완전히 수용되거나, 적어도 일부만 삽입된다.

[0050] 본 발명의 실시예에서 상기 금속염은 비스무스 아세테이트(Bi acetate), 비스무스 클로라이드(Bi chloride), 텔루륨 클로라이드(Te chloride) 중 둘 이상이 선택적으로 적용된다.

[0051] 즉, 비스무스 아세테이트(Bi acetate)는 $Bi(CH_3COO)_3$가 적용되고, 비스무스 클로라이드(Bi chloride)는 $BiCl_3$가 적용되었으며, 텔루륨 클로라이드(Te chloride)는 $TeCl_4$가 적용되었다.

[0052] 상기 용매는 octylether, Ethyleneglycol이 적용된다.

[0053] 그리고, 상기 계면활성제는 Oleylamine, Trioctylphosphine(TOP)가 선택적으로 사용되고, 마이셀(Micell) 형성에 사용되며, 환원제는 1,2-Hexadecanediol, Hydrazine(N_2H_4)이 적용되었다.

[0054] 보다 구체적으로는 상기 나노소재(14)로서 금속산화물 나노입자가 적용된 경우 상기 계면활성제는 Oleylamine, Trioctylphosphine(TOP)가 선택적으로 적용되고, 상기 계면활성제를 활용하여 마이셀(Micell)이 적용될 경우에는 상기 나노소재(14)위에 형성되는 Bi-Te 열전소재의 형상과 크기가 제어되며 무극성 수용액이 더 포함된다.

[0055] 상기와 같이 재료가 준비되면 용액조성단계(S200)가 실시된다. 상기 용액조성단계(S200)는 상기 계면활성제와 나노소재(14)를 혼합하여 제1혼합용액을 조성하는 과정이다.

[0056] 상기 용액조성단계(S200) 이후에는 분산단계(S300)가 실시된다. 상기 분산단계(S300)는 제1혼합용액에 초음파를 조사하여 콜로이드분산용액을 형성함으로써 상기 계면활성제에 나노소재(14)가 분산되도록 하는 과정이다.

[0057] 이후 상기 금속염혼합단계(S400)가 실시된다. 상기 금속염혼합단계(S400)는 콜로이드분산용액에 금속염 및 환원제를 투입하여 혼합하는 과정으로, 상기 금속염은 아래에서 설명하게 될 나노합금금속분말(12)을 형성하게 될 원재료가 되며, 상기 금속염이 포함된 제2혼합용액이 만들어지게 된다.

[0058] 상기 금속염혼합단계(S400) 이후에 상기 제2혼합용액은 금속석출단계(S500)를 거치게 된다. 상기 금속석출단계(S500)는 제2혼합용액에 포함되어 있는 금속염을 화학적 반응에 의해 환원시켜 나노합금금속분말(12)이 석출되도록 하는 과정으로서, 상기 금속석출단계(S500)는 금속성장단계(S600)와 동시에 실시된다.

[0059] 보다 구체적으로는, 상기 금속석출단계(S500)가 실시되어 무극성의 제1혼합용액내 제2혼합용액 내부에 나노합금금속분말(12)이 석출될 때, 이러한 나노합금금속분말(12)은 나노소재(14)의 외측에 부착되어 성장함으로써 상기 나노소재(14) 외측에 코팅된 형상을 갖게 된다.

[0060] 따라서, 상기 금속석출단계(S500)와 금속성장단계(S600)는 동시에 실시된다.

[0061] 그리고, 상기 금속석출단계(S500)는 다양하게 변경 실시가 가능하다. 즉, 도 4와 같이 제2혼합용액 내부에 분산된 금속산화물 나노입자의 외면에 텔루륨 및 비스무스를 포함하여 구성되는 나노합금금속분말(12)이 석출되도록 구성할 수도 있으며, 도 5와 같이 계면활성제에 의해 형성된 마이셀(Micell)을 적용하여 석출할 수도 있다.

[0062] 보다 구체적으로는, 상기 마이셀은 계면활성제의 일 실시예로서, 친수성기와 소수성기를 동시에 가지고 있고, 제2혼합용액 내부에서 구형의 범위를 만들어 이러한 구형의 범위 내에 나노소재(14)와 텔루륨염 및 비스무스염을 수용함으로써 나노소재(14) 외면에 나노합금금속분말(12)이 석출되도록 한다.

[0063] 형성된 마이셀은 온도가 올라가면 해소될 수 있으므로 적절한 온도범위에서의 반응을 유지시키는 것이 중요하다.

[0064] 그리고, 상기 구형의 범위 내에는 마이셀에 의해 텔루륨염과 비스무스염이 유입되도록 함으로써 제어된 크기와 형태로 나노합금금속분말(12)이 성장할 수 있도록 한다.

[0065] 이하 첨부된 도면 6 및 도 7을 참조하여 하여 본 발명의 바람직한 일실시예의 열전나노복합분말을 설명한다.

[0066] 도 6에는 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법에 따라 제조된 열전나노복합분말의 확대 사진이 도시되어 있고, 도 7에는 본 발명에 의한 열전나노복합분말 제조방법에 따라 제조된 열전나노복합분말의 성분분석 결과가 도시되어 있다.

[0067] 먼저, 도 6 과 도 7의 결과를 갖는 일 실시예의 조건은 아래와 같다.

[0068] [실시예 1]

[0069] 나노소재 (지름: 10~20㎚, 1~2㎛)

[0070] 용매 Hexane 및 Dioctylether

[0071] 금속염은 Bi acetate [$Bi(CH_3COO)_3$], Te chloride [$TeCl_4$]

[0072] 계면활성제 Oleylamine, 환원제 Hydrazine(N_2H_4)

[0073] 나노소재의 부피분율 5%로 계산하여 제조

[0074] 화학반응은 60℃ 4시간 동안 실시함.

[0075] 상기와 같은 실시예 1의 실험 결과 도 6과 같은 형상의 열전나노복합분말이 제조되었으며, 도 7의 성분분석 결과에서 확인할 수 잇는 바와 같이, Bi-Te 나노합금금속분말의 내부에 나노소재가 포함된 것을 확인할 수 있다.

[0076] 그리고, 도 7과 같이 상기 열전나노복합분말의 조성을 분석한 결과 상기 나노합금금속은 Bi1.5Te4.6의 조성을 나타냈다. 다만, 분석된 조성 중에서 Oxygen과 Carbob은 실험 준비시에 사용된 Carbon 기판 및 사용된 Carbon 나노소재로부터 제공된 것으로 판단된다.

[0077] 지금까지 설명한 본 발명의 실시예들은 본 발명의 기술적 사상의 구체적인 일예들에 불과하며, 제조 과정상의 온도, 시간, 나노소재의 부피분율 등과 같은 처리 조건 등은 당업자에 의하여 선택적으로 변형가능할 것이다.

부호의 설명

[0078] 10. 열전나노복합분말

12. 나노합금금속분말

14. 나노소재

S100. 재료준비단계

S200. 용액조성단계

S300. 분산단계

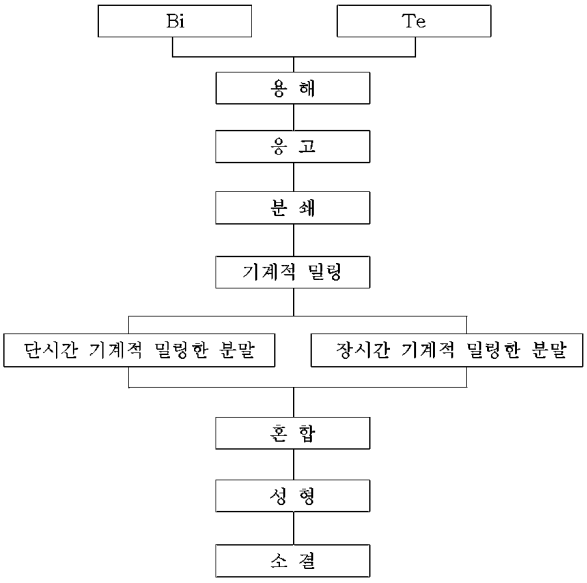
S400. 금속염혼합단계

S500. 금속석출단계

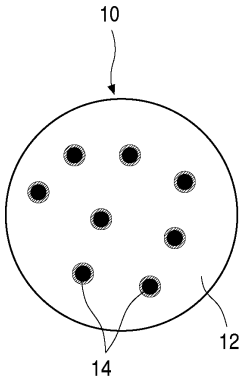
S600. 금속성장단계

도면

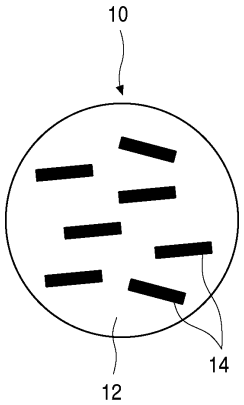
도면1



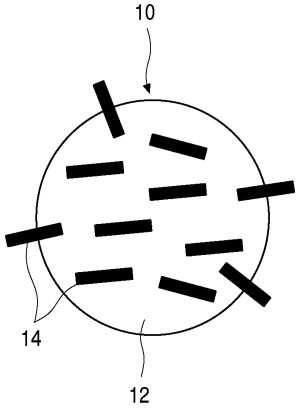
도면2a



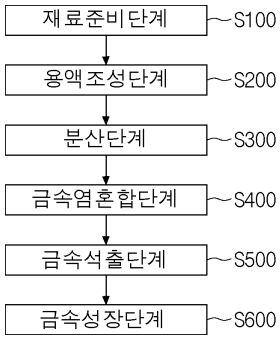
도면2b



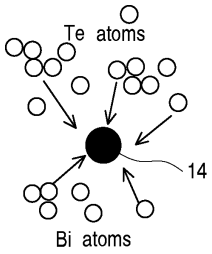
도면2c



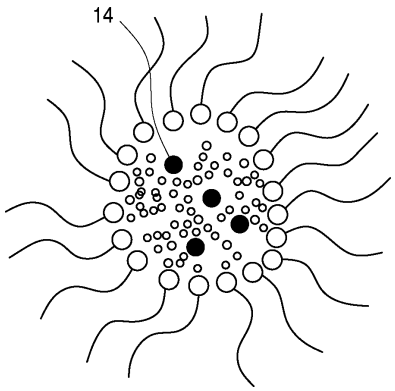
도면3


재료준비단계
S100
용액조성단계
S200
분산단계
S300
금속염혼합단계
S400
금속석출단계
S500
금속성장단계
S600

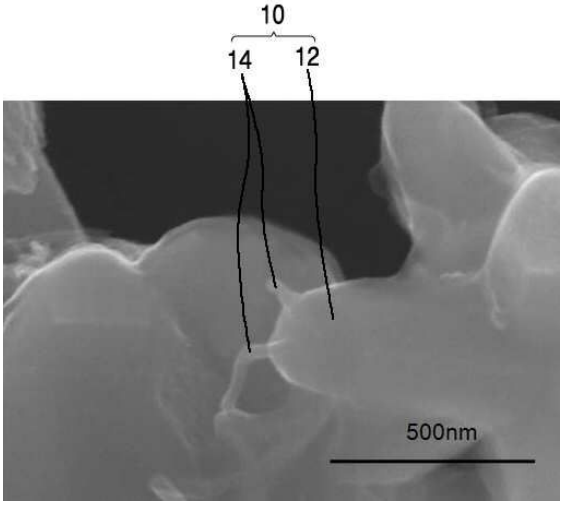
도면4


Te atoms
14
Bi atoms

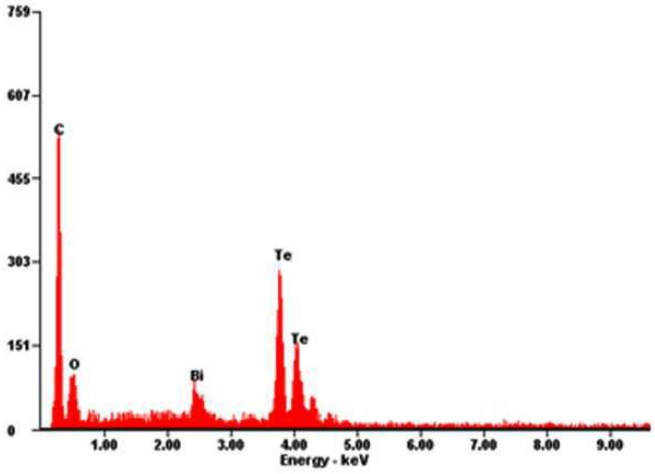
도면5


14

도면6


10
14
12
500nm

도면7


759
607
455
303
151
0
C
O
Bi
Te
Te
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
Energy - keV