



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0103765

(43) 공개일자

2014년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/12 (2006.01) B32B 9/00 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2013-0017654

(22) 출원일자

2013년02월19일

심사청구일자

없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
내 (천천동)

(72) 발명자

홍승현

서울 도봉구 도봉로180길 50, 103동 406호 (도봉
동, 유원아파트)

김원영

경기 수원시 장안구 장안로 232, 105동 609호 (정
자동, 동신1차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

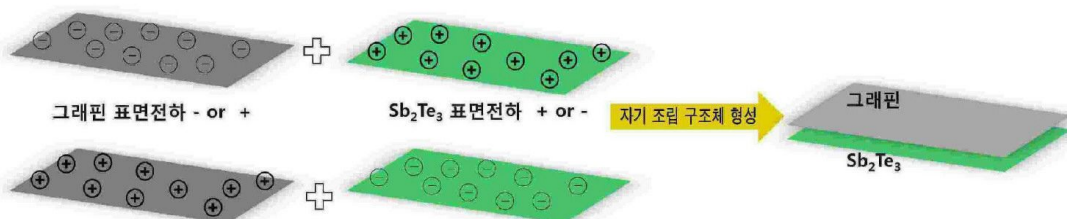
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 함유 복합 적층체, 그 제조방법, 이를 포함하는 열전재료 및 열전모듈과 열전 장치

(57) 요약

그래핀 및 열전무기물을 포함하며, 상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체인 복합 적층체 및 그 제조방법이 제공된다. 또한 상기 복합 적층체를 포함하는 열전재료, 이를 포함한 열전소자, 상기 열전소자를 구비하는 열전 모듈 및 이를 구비한 열전장치를 제공한다.

대표도



(72) 발명자

백승현

서울 강남구 삼성로111길 8, 209동 1103호 (삼성동, 삼성동힐스테이트2단지아파트)

이상훈

경기 수원시 장안구 덕영대로 421, 201호 (율전동)

최재영

경기 수원시 영통구 매영로310번길 27, 645동 1501호 (영통동, 신나무실6단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

그래핀 및 열전무기물을 포함하며, 상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체인 복합 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래핀이 적층 구조를 갖는 것인 복합 적층체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그래핀이 GIC (Graphite intercalated compound)에 마이크로파를 인가하여 팽창 흑연(expanded graphite)을 얻고 이를 용매에 분산하는 액상 박리 공정에 따라 얻어진 것인 복합 적층체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열전무기물이 박막 구조를 갖는 것인 복합 적층체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열전무기물이 박막구조이며, 그 두께가 1 내지 100nm인 것인 복합 적층체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열전무기물이 Bi-Te계, Bi-Se계, Co-Sb계, Pb-Te계, Ge-Tb계, Si-Ge계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계 및 Sm-Co계 화합물 중에서 선택된 하나 이상인 것인 복합 적층체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열전무기물이 Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 및 Bi_2Se_3 중에서 선택된 하나 이상인 복합 적층체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 복합 적층체에서 열전무기물이 Sb_2Te_3 인 경우 라만 분석 스펙트럼에서 $119.8 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크(피크A)와 $251.3 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크(피크B)의 세기비(피크A/피크B)는 2.5 내지 2.9인 복합 적층체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 복합 적층체를 포함하는 열전재료.

청구항 10

제9항에 따른 열전재료를 포함하는 열전소자.

청구항 11

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재되며, 상기 제10항에 따른 열전소자를 포함하는 열전모듈.

청구항 12

열 공급원; 및

상기 열공급원으로부터 열을 흡수하는 열전소자;

상기 열전소자와 접촉하도록 배치된 제1 전극; 및

상기 제1 전극과 대향하도록 배치되며, 상기 열전소자와 접촉하는 제2 전극;을 구비하는 열전모듈;을 구비하며,

상기 열전소자가 상기 제9항에 따른 열전재료를 포함하는 것인 열전장치.

청구항 13

그래핀과 제1이온성 계면활성제를 혼합하여 그래핀 함유 혼합물을 얻는 단계;

i) 열전 무기물과, 상기 제1이온성 계면활성제와 상이한 극성을 갖는

제2이온성 계면활성제와 혼합하여 열전무기물 함유 혼합물을 얻거나 또는 ii) 할로젠간 화합물이 도핑된 열전 무기물을 이용하여 열전무기물 함유 혼합물을 얻는 단계; 및

상기 그래핀 함유 혼합물과 열전무기물 함유 혼합물을 혼합하여 반응시키는 단계;를 포함하여 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 복합 적층체의 얻는 복합 적층체의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 열전 무기물이,

열전 무기물과 할로젠간 화합물(interhalogen compound)을 밀폐용기에서 1차 열처리하는 단계; 및

상기 1차 열처리된 결과물을 공기중에서 2차 열처리하는 단계;

상기 2차 열처리된 결과물로부터 할로젠간 화합물을 제거하고 이를 용매에 분산하여 초음파 처리하는 단계를 거쳐 제조된 것인 복합 적층체의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 제1이온성 계면활성제 및 제2이온성 계면활성제가 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(PDDA), 소듐 도데실 설페이트(SDS), 세틸트리메틸암모늄브로마이드(CTAB), 트리메틸암모늄 브로마이드(TTAB), 소듐 콜레이트(sodium cholate)(SC), 소듐 데옥시콜레이트(sodium deoxycholate)(DOC), 및 소듐 타우로데옥시콜레이트(sodium taurodeoxycholate)(TDOC) 중에서 선택된 하나 이상인 복합 적층체의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 할로젠간 화합물이 도핑된 열전 무기물은.

열전 무기물과 할로젠간 화합물(interhalogen compound)을 밀폐용기에서 1차 열처리하는 단계; 및

상기 1차 열처리된 결과물을 공기중에서 2차 열처리하는 단계;

상기 2차 열처리된 결과물을 용매에 분산하여 초음파 처리하는 단계를 거쳐 제조된 것인 복합 적층체의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 그래핀 함유 혼합물을 얻는 단계, 상기 열전무기물 함유 혼합물을 얻는 단계; 상기 그래핀 함유 혼합물과 상기 열전무기물 함유 혼합물을 혼합하는 단계 중에서 선택된 하나 이상의 단계를 실시할 때, 초음파를 인가하는 복합 적층체의 제조방법.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된 복합 적층체.

청구항 19

그래핀 및 열전무기물을 포함하며, 상기 그래핀에 제1이온성 계면활성제가결합되어 있고,

상기 열전무기물에는 상기 제1이온성 계면활성제와 상이한 극성을 갖는 제2이온성 계면활성제가 결합되어 있거나 또는 할로겐간 화합물이 도핑되며,

상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체인 복합 적층체.

명세서

기술분야

[0001] 그래핀 함유 복합 적층체, 그 제조방법, 이를 포함하는 열전재료, 열전모듈과 열전 장치가 제시된다.

배경기술

[0002] 열전현상은 열과 전기 사이의 가역적, 직접적인 에너지 변환을 의미하며, 재료 내부에서 발생된 온도구배에 의한 전자(electron) 혹은 정공(홀, hole)의 확산이동으로 인해 전류의 흐름 혹은 전압이 발생하는 현상이다. 외부로부터 인가된 전류에 의해 형성된 양단의 온도차를 이용하여 냉각분야에 응용하는 펠티어 효과(Peltier effect)와 재료 양단의 온도 차로부터 발생하는 기전력을 이용하여 발전분야에 응용하는 제벡효과(Seebeck effect)로 구분된다.

[0003] 상기 열전재료는 수동형 냉각시스템으로 발열문제 해결이 어려운 반도체 장비 및 전자기기의 능동형 냉각 시스템으로 적용되고 있으며, 기존의 냉매가스 압축방식의 시스템으로는 해결 불가능한 냉각 응용 분야에서의 수요가 확대되고 있다. 열전냉각은 환경문제를 유발하는 냉매가스를 사용하지 않는 무진동, 저소음의 친환경 냉각기술이며, 고효율의 열전냉각재료 개발로 열전냉각효율을 향상시키면 냉장고, 에어컨 등 범용냉각 분야에까지 응용의 폭을 확대할 수 있다.

[0004] 또한 자동차 엔진부, 산업용 공장 등에서 열이 방출되는 부분에 열전발전재료를 적용하면 재료 양단에 발생하는 온도 차에 의한 발전이 가능하여 신재생 에너지원의 하나로 주목받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 한 측면은 열전변환효율이 개선된 그래핀 및 열전무기물을 함유하는 복합 적층체를 제공하는 것이다.

[0006] 다른 측면은 상기 복합 적층체를 포함하는 열전재료를 제공한다.

[0007] 또 다른 측면은 상기 열전재료를 포함한 열전소자를 제공한다.

[0008] 또 다른 측면은 상기 열전소자를 구비하는 열전 모듈을 제공한다.

[0009] 또 다른 측면은 상기 열전모듈을 구비하는 열전장치를 제공한다.

[0010] 또 다른 측면은 상기 복합 적층체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 한 측면에 따라 그래핀 및 열전무기물을 포함하며, 상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체인 복합 적층체가 제공된다.
- [0012] 다른 측면에 따라 복합 적층체를 포함하는 열전재료가 제공된다.
- [0013] 또 다른 측면에 따라 상기 열전재료를 포함하는 열전소자가 제공된다.
- [0014] 또 다른 측면에 따라 제1 전극;
- [0015] 제2 전극; 및
- [0016] 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재되며, 상기 열전소자를 포함하는 열전모듈이 제공된다.
- [0017] 또 다른 측면에 따라 열 공급원; 및
- [0018] 상기 열 공급원으로부터 열을 흡수하는 열전소자;
- [0019] 상기 열전소자와 접촉하도록 배치된 제1 전극; 및
- [0020] 상기 제1 전극과 대향하도록 배치되며, 상기 열전소자와 접촉하는 제2 전극;을 구비하는 열전모듈;을 구비하며,
- [0021] 상기 열전소자가 상술한 열전재료를 포함하는 것인 열전장치가 제공된다.
- [0022] 또 다른 측면에 따라 그래핀과 제1이온성 계면활성제를 혼합하여 그래핀 함유 혼합물을 얻는 단계;
- [0023] i) 열전 무기물과, 상기 제1이온성 계면활성제와 상이한 극성을 갖는
- [0024] 제2이온성 계면활성제와 혼합하여 열전무기물 함유 혼합물을 얻거나 또는 ii) 할로젠간 화합물이 도핑된 열전 무기물을 이용하여 열전무기물 함유 혼합물을 얻는 단계; 및
- [0025] 상기 그래핀 함유 혼합물과 열전무기물 함유 혼합물을 혼합하여 반응시키는 단계;를 포함하여,
- [0026] 그래핀 및 열전무기물을 포함하며, 상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체를 얻는 복합 적층체의 제조방법이 제공된다.
- [0027] 상기 그래핀 함유 혼합물을 얻는 단계, 상기 열전무기물 함유 혼합물을 얻는 단계; 상기 그래핀 함유 혼합물과 상기 열전무기물 함유 혼합물을 혼합하는 단계 중에서 선택된 하나 이상의 단계를 실시할 때, 초음파를 인가할 수 있다.
- [0028] 또 다른 측면에 따라 그래핀 및 열전무기물을 포함하며, 상기 그래핀에 제1이온성 계면활성제가 결합되어 있고,
- [0029] 상기 열전무기물에는 상기 제1이온성 계면활성제와 상이한 극성을 갖는 제2이온성 계면활성제가 결합되어 있거나 또는 할로젠간 화합물이 도핑되며,
- [0030] 상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체인 복합 적층체가 제공된다.

발명의 효과

- [0031] 일 구현예들에 따른 열전재료는 제백계수 및 전기전도도의 증가에 따라 개선된 열전변환효율을 나타낼 수 있다. 상기 열전재료를 포함하는 열전소자, 열전모듈 및 열전장치는 무냉매 냉장고, 에어컨 등의 범용 냉각기기, 폐열 발전, 군사 항공 우주용 열전 핵 발전, 마이크로 냉각 시스템 등에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 일구현예에 따른 복합 적층체의 개략도를 나타낸다.
- 도 2는 일구현예에 따른 복합 적층체의 형성과정을 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 일구현예에 따른 열전모듈의 개략도를 나타낸다.
- 도 4a는 펠티어 효과에 의한 열전냉각을 나타내는 개략도이다.
- 도 4b는 제백효과에 의한 열전발전을 나타내는 개략도이다.
- 도 5a는 제조예 6에 따라 제조된 Sb_2Te_3 나노플레이트(nanoplate)의 XRD(X-ray diffraction) 분석을 나타낸 것

이다.

도 5b는 평가예 1에 따른 시료 1 내지 3 및 Raw Sb_2Te_3 의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6a는 제조예 6에 따라 얻어진 Sb_2Te_3 나노플레이트의 전자주사현미경 사진이다.

도 6b는 실시예 2에 따라 얻어진 복합 적층체의 전자주사현미경 사진이다.

도 6c는 실시예 1에 따라 얻어진 복합 적층체의 전자주사현미경 사진이다.

도 6d는 비교예 1의 그래핀/ Sb_2Te_3 블랜드의 SEM(Scanning Election Microscopy) 사진이다.

도 7은 제조예 6 에서 얻어진 복합 적층체에 대하여 HRTEM/SAED (High-resolution transmission electron microscopy)/SAED(selected area electron diffraction) 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 8은 제조예 6에서 얻어진 Sb_2Te_3 나노플레이트(nanoplate)의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 상기 실시예 1에서 얻어진 복합 적층체의 제타포텐셜을 나타낸 도면이다.

도 10은 스파크 플라즈마 소결 장치의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 일구현예에 따른 그래핀 함유 복합 적층체, 그 제조방법, 이를 포함하는 열전재료 및 열전모듈과 열전 장치에 대하여 설명하기로 한다.
- [0034] 일구현예에 따른 복합 적층체는, 그래핀 및 열전무기물을 포함하며 상기 그래핀과 열전무기물 사이에는 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체이다.
- [0035] 다른 일구현예에 따르면, 상기 그래핀에 제1이온성 계면활성제가 결합되어 있고, 상기 열전무기물에는 상기 제1이온성 계면활성제와 상이한 극성을 갖는 제2이온성 계면활성제가 결합되어 있거나 또는 할로젠간 화합물이 도핑되며, 상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체인 복합 적층체를 제공한다.
- [0036] 상기 이온 결합은 예를 들어 정전기적 인력을 말한다.
- [0037] 상기 복합 적층체에서 그래핀과 열전무기물은 서로 반대 극성의 표면 전하를 띠며 이들간의 정전기적 인력에 의하여 두 물질이 서로 결합된다. 이와 같이 정전기적 인력에 의하여 그래핀과 열전무기물이 결합하여 얻어진 이종결합체는 기존의 열전무기물을 이용한 경우와 비교하여 향상된 열전변화효율을 나타낸다.
- [0038] 일구현예에 따른 열전재료는 그래핀 및 열전무기물을 포함하며, 상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체인 복합 적층체를 포함한다. 이와 같은 복합 적층체는 평면 구조를 갖는 그래핀 상에 열전무기물, 예를 들어 박막의 형태를 갖는 열전무기물을 형성하여 얻어질 수 있다. 이와 같은 적층체는 그래핀과 열전무기물을 번갈아 적층함으로써 다층 구조의 적층체를 형성할 수 있다. 다층 구조의 적층체를 도 1에 도시한 바, 그래핀(1) 및 열전무기물(2)이 3회 반복되어 적층되어 있음을 알 수 있다. 상기 그래핀(1)과 열전무기물(2)의 적층은 예를 들어 1회 내지 100회 반복하여 적층하는 것이 가능하다.
- [0039] 상기 그래핀과 열전무기물의 적층 복합체는 서로 다른 표면전하를 갖는 그래핀과 열전무기물에 의한 자기조립을 이용하여 제조된다.
- [0040] 도 2는 일구현예에 따른 적층 복합체의 구조를 나타낸 모식도이다.
- [0041] 이를 참조하면, 판상 적층체 형태를 갖는 그래핀과 열전무기물인 Sb_2Te_3 의 표면 전하가 양 또는 음이온을 갖도록 처리하여 상기 그래핀과 열전무기물이 반대의 극성을 갖는 표면전하를 갖게 되면 이들 사이에 이온결합인 정전기적 인력이 작용하여 자기 조립 구조체를 형성함으로써 일구현예에 따른 적층 복합체가 완성된다.
- [0042] 상기 그래핀의 표면전하는 이온성 계면활성제를 이용하여 제어할 수 있고 상기 열전무기물의 표면전하는 이온성 계면활성제 또는 할로젠간 화합물을 이용하여 조절 가능하다.
- [0043] 상기 복합 적층체에서 열전무기물은 단결정 구조체 형태를 갖는다.

- [0045] 상기 열전무기물은 예를 들어 육방정계 결정계의 수평축 길이가 0.01 내지 10 μm 이고 두께가 1 내지 100nm인 입자이다.
- [0046] 상기 열전무기물은 당업계에서 사용 가능한 물질이라면 제한 없이 사용할
- [0047] 수 있으며, 예를 들어 전이금속, 희토류 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소 및 16족 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 희토류 원소로서는 Y, Ce, La 등을 사용할 수 있으며, 상기 전이금속으로서는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Re 중 하나 이상을 사용할 수 있고, 상기 13족 원소로서는 B, Al, Ga, In 중 하나 이상을 사용할 수 있으며, 상기 14족 원소로서는 C, Si, Ge, Sn, Pb 중 하나 이상을 사용할 수 있으며, 상기 15족 원소로서는 P, As, Sb, Bi 중 하나 이상을 사용할 수 있고, 상기 16족 원소로서는 S, Se, Te 중 하나 이상을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 원소들 중에서 2 이상의 원소를 포함하는 열전무기물을 하나 이상 사용할 수 있다.
- [0049] 이와 같은 원소를 포함하는 열전무기물의 예로서는 Bi-Te계, Bi-Se계, Co-Sb계, Pb-Te계, Ge-Tb계, Si-Ge계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계, Sm-Co계, 전이금속 규화물계 등의 열전무기물을 사용할 수 있다. 이들 열전무기물들은 상기 전이금속, 희토류 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소 및 16족 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 도펀트로서 포함하여 전기적 특성 등을 개선하는 것이 가능하다.
- [0050] Bi-Te계 열전무기물로서는 Bi_2Te_3 또는 Sb 및 Se가 도펀트로서 사용된 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 계 열전무기물을 예시할 수 있으며, Bi-Se계 열전 무기물로는 Bi_2Se_3 등을 예시할 수 있다.
- [0051] Co-Sb계 열전무기물로서는 CoSb_3 계 열전무기물을 예시할 수 있으며, Sb-Te계 열전무기물로서는 Sb_2Te_3 , AgSbTe_2 , CuSbTe_2 를 예시할 수 있고, Pb-Te계 열전무기물로서는 PbTe , $(\text{PbTe})_m\text{AgSbTe}_2$ 등을 예시할 수 있다.
- [0052] 예를 들어 Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 및 Bi_2Se_3 중에서 선택된 하나 이상을 들 수 있다.
- [0053] 상기 열전무기물은 박막 구조를 갖는다. 상기 박막의 두께는 1 내지 100nm 이다.
- [0054] 상기 열전무기물이 단결정 구조체라는 것은 HRTEM(High-resolution transmission electron microscopy)-SAED(selected area electron diffraction) 분석을 통하여 확인 가능하다. 구체적으로 SAED를 통하여 열전무기물이 결정화도가 높은 단결정(well crystallized single crystal)임을 알 수 있다.
- [0055] 상기 열전무기물이 Sb_2Te_3 인 경우, HRTEM을 통하여 평면 간격(plane spacing)이 0.19 내지 0.23nm, 예를 들어 0.21nm으로 나타났는데 이는 Sb_2Te_3 의 (110) 격자면(lattice plane)에 대응된다.
- [0056] 상기 열전무기물이 Sb_2Te_3 인 경우, 이 화합물의 라만 분석 스펙트럼에
- [0057] 서 90 ± 1 , 119.8 ± 0.8 , 139.6 ± 1 , 251.3 ± 0.3 , $450 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 나타내며, 상기 피크는 Sb_2Te_3 박막과 관련된 피크로서 얇은 판상 구조라는 것을 알 수 있다. 예를 들어 119.8 ± 0.8 , 251.3 ± 0.3 , $450 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 피크는 반도체 특성과 관련된 피크이며, 상기 $119 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크(피크A)와 $251.3 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크(피크B)의 세기비(피크A/피크B)는 2.5 내지 2.9, 예를 들어 약 2.8이다.
- [0058] 상술한 바와 같은 그래핀과 열전무기물의 적층 복합체는 얇은 판상 구조로서
- [0059] 개선 계면의 포논 산란에 의한 열전도도가 감소되고 넓은 면적으로 전하 이동도
- [0060] 를 증가시켜 높은 전기전도도를 얻을 수 있다. 따라서 개선된 열전 성능을 가지므
- [0061] 로 열전소자, 열전모듈, 또는 열전장치 등에 유용하게 사용할 수 있다.
- [0062] 상기 복합 적층체를 구성하는 그래핀은 높은 전도도와 이동도를 갖는 물질로서 이를 열전무기물에 적용시켜 적층체를 형성할 경우, 그래핀의 우수한 전기적 성질로 인해 상기 열전무기물의 열전 성능을 개선하게 된다.
- [0063] 열전재료의 성능은 무차원 성능지수(dimensionless figure of merit)로 통칭되는 하기 수학적 1의 ZT값을 사용한다.

- [0064] <수학식 1>
- [0065] $ZT = (S^2 \sigma T) / k$
- [0066] 식 중, ZT는 figure of merit, S는 제백계수, σ 는 전기전도도, T는 절대온도, k 는 열전도도를 나타낸다.
- [0067] 상기 수학식 1에 나타난 바와 같이, 열전재료의 ZT값을 증가시키기 위해서는 제백계수와 전기전도도, 즉 파워팩터($S^2 \sigma$)는 증가시키고 열전도도는 감소시켜야 한다.
- [0068] 그래핀은 탄소가 육각형의 형태로 서로 연결된 벌집 모양의 2차원 평면 구조를 이루는 물질로서 전하이동도가 우수하여 뛰어난 전기적 성질을 갖는다. 열전도 특성의 경우, 그래핀의 out-of-plane 방향(그래핀의 평면구조에 수직인 방향)에서는 산란으로 인해 포논의 이동이 차단되어 그 열전도 특성이 in-plane 방향(그래핀의 평면구조 내)보다 저하될 수 있다. 따라서 이와 같은 in-plane 또는 out-of-plane 그래핀의 특성을 열전재료에 적용할 경우 높은 전기전도도와 낮은 열전도도를 구현하게 되므로 열전재료의 성능을 개선하게 될 수 있다.
- [0069] 상기 그래핀 함유 열전재료에 사용되는 그래핀은 복수개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 폴리시클릭 방향족 분자를 형성한 것으로서, 상기 공유결합으로 연결된 탄소원자들은 기본 반복단위로서 6원환을 형성하나, 5원환 및/또는 7원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 그 결과 상기 그래핀은 서로 공유결합된 탄소원자들(통상 sp^2 결합)의 단일층으로서 보이게 된다. 상기 그래핀은 단일층으로 이루어질 수 있으나, 이들이 여러개 서로 적층되어 복수층을 형성하는 것도 가능하며, 예를 들어 1층 내지 300층, 혹은 2층 내지 100층, 혹은 3층 내지 50층의 겹수를 가질 수 있다. 다중층 그래핀의 경우, 층간 계면에 의한 영향으로 포논이 산란되어 out-of-plane 방향으로 더 우수한 열전성능을 가질 수 있다.
- [0070] 한편, 상기 그래핀이 다중층인 경우 다양한 적층 구조를 가질 수 있으며, 예를 들어 상기 적층 구조는 AB 적층 구조(AB-stacking) 또는 랜덤 적층(random-stacking)구조를 가질 수 있는 바, 랜덤 적층 구조는 out-of-plane 방향으로 포논의 차단과 캐리어 이동성 및 전기전도도의 측면에서 AB 적층 구조보다 유리한 특성을 가질 수 있다.
- [0071] 상기 그래핀은 특별히 한정되는 것은 아니며, 다양한 제조방법에 의해 제조할 수 있는 바, 예를 들어 박리공정 또는 성장 공정에 의해 제조할 수 있다.
- [0072] 상기와 같은 열전무기물은 박막 형태의 열전무기물을 상기 그래핀 상에 직접 적층하여 적층체를 형성할 수 있다.
- [0073] 단결정 구조를 갖는 열전무기물을 그래핀 상에 형성하는 경우, 박리된 열전무기물 나노입자를 활용할 수 있으며, 합성, 테이프 박리 또는 초음파 분산 박리공정을 적용하여 단결정 구조의 열전무기물 박막을 확보한 후, 이를 그래핀 상에 적층하여 형성할 수 있다.
- [0074] 상기 그래핀 상에 형성되는 열전무기물 박막의 결정 배향성은 XRD (X-Ray Diffraction)를 통해서 측정할 수 있으며, 상기 XRD의 측정 결과를 통해 이들의 결정 배향성은 (00 ℓ)의 값을 가질 수 있다(상기 ℓ 은 1 내지 99의 범위를 갖는 정수).
- [0075] 이와 같은 열전무기물 박막이 갖는 (00 ℓ)의 결정 배향성은 도 1에 도시된 out-of-plane 방향의 각종 물리적 성질을 개선하게 된다. 즉, 열전무기물 박막이 그래핀 상에서 일정한 배향성을 가지고 형성됨에 따라 금속 성질을 갖는 그래핀과 반도체 성질을 갖는 열전무기물의 계면에서의 결정성 및 전자구조가 변화되어 제백계수가 증가되며, 전하입자의 전송이 가속화되어 전기전도도 및 전하이동도의 증가를 유도할 수 있게 된다. 또한 상기 그래핀과 열전무기물 계면에서의 포논 산란이 증가하여 열전도도의 제어가 가능해진다. 또한 상기 열전무기물을 나노 스케일로 형성함으로써 양자구속 효과를 유도할 수 있으며, 나노박막 내에서의 포논 구속(Phonon Glass Electron Crystal(PGEC)개념)으로 열전도도가 저하될 수 있다.
- [0076] 상기 양자 구속 효과는 소재 내 캐리어의 상태 밀도(Density of State)를 증가시켜 유효질량을 증대시킴으로써 전기전도도는 크게 변화시키지 않으면서 제백계수를 상승시키는 개념으로서 전기전도도와 제백계수의 상쇄관계를 붕괴시키며, 상기 PGEC 개념은 열전달을 담당하는 포논(phonon)의 움직임은 차단하고 캐리어의 이동은 방해하지 않게 하여 열전도도만을 저감시키는 개념이다.
- [0077] 상술한 바와 같이, 도 1에 도시된 out-of-plane 방향은 평면구조를 갖는 그래핀의 in plane 방향과 구별되는 공간 개념으로서, 평면(xy축)에 수직인 방향(z축)을 의미한다. 이와 같은 out-of-plane 방향으로 결정성의 열전무

기물이 적층될 수 있다.

- [0078] 상기 그래핀과 열전무기물의 적층 복합체는 그래핀 상에 열전무기물 박막을 적층하여 얻어지며 이때 상기 적층체는 규칙격자형(superlattice) 구조를 가질 수 있다. 이와 같은 규칙격자형 구조는 그래핀과 열전무기물 박막이 서로 순차적으로 반복하여 형성된 구조를 의미한다.
- [0079] 상기 그래핀과 열전무기물의 적층 복합체는 그래핀 상에 열전무기물 박막을 적층하여 얻어지며, 이를 반복하여 다층 구조를 갖는 적층 복합체를 형성할 수 있다. 즉 그래핀 상에 열전무기물 박막을 형성한 후, 상기 열전무기물 박막 상에 그래핀을 다시 적층한 후, 그 위에 열전무기물 박막을 형성하는 공정을 여러차례 반복함으로써 그래핀/열전무기물을 하나의 유닛으로 하는 적층 복합체를 형성할 수 있다. 상기 적층 복합체에서 상기 그래핀/열전무기물 유닛은, 예를 들어 1 내지 100유닛의 범위로 포함될 수 있다.
- [0080] 상기 그래핀과 열전무기물의 적층 복합체에서 상기 열전무기물로서 p-type 또는 n-type 소재를 사용할 수 있으며, 상기 그래핀에는 p-도펀트 또는 n-도펀트가 도핑될 수 있다.
- [0081] 상기 그래핀과 열전무기물의 적층 복합체는 그 크기 및 두께에 있어서 특별한 제한은 없다.
- [0082] 일구현예에 따른 그래핀은 이하의 방법으로 제조할 수 있다.
- [0083] 기관 상에 그래핀을 형성하는 방법으로는 당업계에 알려져 있는 성장 공정 에 따라 얻어진 그래핀 또는 박리 공정에 의해 얻어진 그래핀 박리물을 사용할 수 있으며, 예를 들어 단결정 또는 다결정 구조를 갖는 그래핀, 혹은 에피택셜하게 성장된 그래핀 등을 제한 없이 사용할 수 있다. 이와 같은 그래핀은 예를 들어 1층 내지 300층의 겹수를 가질 수 있다.
- [0084] 상기 그래핀을 제조하는 일예인 박리 공정은 흑연 또는 고배향성 열분해 흑연(HOPG; Highly Oriented Pyrolytic Graphite)과 같이 내부적으로 그래핀 구조체를 함유하는 물질로부터 기계적 수단(예를 들어 스크치테이프) 또는 산화-환원 공정을 이용하여 그래핀을 분리하는 방법을 예로 들 수 있다.
- [0085] 상기 그래핀을 제조하는 다른 일예인 박리 공정은 흑연 층간 화합물(Graphite intercalated compound: GIC)에 마이크로파를 인가하여 팽창 흑연(expanded graphite)을 얻고, 이를 용매에 분산하는 액상 박리 공정을 선택적으로 실시하여 그래핀을 제조하는 것이다. 이 방법에 따라 얻은 그래핀은 결함(defect)이 없고 산화될 염려가 없어 열전 특성이 우수하다.
- [0086] 상기 용매로는 N-메틸 피롤리돈 등을 사용하며, 상기 분산시 초음파를 이용한다. 그리고 상기 용매에 분산하는 과정은 예를 들어 0.5 내지 30시간 동안 실시한다.
- [0087] 상기 GIC는 흑연에 층간 삽입물을 삽입한 것이다. 상기 층간 삽입물은 예를 들어 황산, 크롬산 또는 그 혼합물을 들 수 있다.
- [0088] 상기 마이크로파는 50 내지 1500W의 출력, 2.45 내지 60 GHz의 진동수를 갖는다. 상기 마이크로파를 인가하는 시간은 마이크로파의 진동수에 따라 달라지지만 예를 들어 10 내지 30분동안 마이크로파를 인가한다.
- [0089] 상기 그래핀을 제조하는 일예인 성장 공정은, 무기계 소재, 예를 들어 실리콘 카바이드에 흡착되어 있거나 포함되어 있는 탄소를 고온에서 상기 무기계 소재의 표면에 성장시키거나, 고온에서 기상의 탄소 공급원, 예를 들어 메탄, 에탄 등을 촉매층, 예를 들어 니켈, 구리 박막에 용해 또는 흡착시킨 후 이를 냉각을 통해 상기 촉매층의 표면에서 결정화시킴으로써 그래핀 결정구조를 형성하는 방법을 포함할 수 있다. 이와 같은 방법에 의해 얻어지는 그래핀은 1cm^2 이상의 대면적으로 형성할 수 있으며, 그 형태를 일정하게 제조할 수 있고, 기관이나 촉매의 종류와 두께, 반응시간, 냉각속도, 반응가스의 농도 등을 조절하여 층수를 자유롭게 조절할 수 있다. 그 결과, 성장 공정을 사용하여 얻어진 그래핀은 재현성이 우수하며, 대량 생산이 용이하다는 이점을 갖게 된다. 이와 같은 성장 공정으로서는 당업계에 공지되어 있는 방법이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0090] 일구현예에 따르면, 상기 그래핀은 화학기상증착에 따라 제조될 수 있다.
- [0091] 상기 그래핀이 형성되는 기관으로서는 Si 기관, 글래스 기관, GaN 기관, 실리카 기관 중 하나 이상을 포함하는 무기질 기관; 혹은 Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Rh, Ir, Ta, Ti, W, U, V 및 Zr 기관 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 금속 기관; 등을 사용할 수 있다.
- [0092] 상기와 같이 그래핀을 기관 상에 형성한 후, 상기 그래핀 상에 열전무기물 박막을 형성하게 된다. 이와 같은 열전무기물 박막은 입자성 열전무기물에서 박막을 박리(exfoliation)하여 얻은 열전 무기물 박막 또는 합성하여

얻은 열전 무기물 합성물을 이용하여 형성한다.

- [0093] 이하, 상술한 그래핀과 열전무기물을 이용한 복합 적층체의 제조방법을 설명하기로 한다.
- [0094] 그래핀을 제1이온성 계면활성제와 혼합하여 그래핀 함유 혼합물을 얻는다. 상기 혼합물에 초음파 처리를 실시하여 양 또는 음의 표면전하를 갖는 제1이온성 계면활성제가 결합된 그래핀을 얻을 수 있다.
- [0095] 상기 그래핀은 그래핀 박리물일 수 있다.
- [0096] 상기 초음파는 2.45 내지 60KHz의 진동수, 50 내지 1500W 의 출력 조건 범위에서 인가된다.
- [0097] 이와 별도로 열전무기물과 상기 제1이온성 계면활성제와 다른 극성을 갖는 제2이온성 계면활성제와 혼합하여 열전무기물 함유 혼합물을 얻거나 또는 할로젠간 화합물이 도핑된 열전무기물을 이용하여 열전무기물 함유 혼합물을 얻는다.
- [0098] 상기 열전무기물과 상기 제2이온성 계면활성제의 혼합물에 초음파를 처리하면 제2이온성 계면활성제가 결합된 열전무기물 합성물을 얻을 수 있다.
- [0099] 상기 초음파는 2.45 내지 60KHz의 진동수, 50 내지 1500W의 출력 조건 범위에서 인가된다.
- [0100] 상기 제1이온성 계면활성제 및 제2이온성 계면활성제는 소수성 테일 그룹(hydrophobic tail group)과 친수성 헤드 그룹(hydrophilic head group)으로 이루어져 있다.
- [0101] 상기 할로젠간 화합물이 도핑된 열전 무기물은 제1이온성 계면활성제가 결합된 그래핀 박리물과 표면전하가 상이한 극성을 갖도록 제어된다.
- [0102] 그 후 상기 그래핀 함유 혼합물과 열전무기물 함유 혼합물을 혼합하여 반응시키면 그래핀 및 열전무기물을 포함하며, 상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체를 얻는 복합 적층체를 얻을 수 있다.
- [0103] 상기 반응은 초음파 처리를 실시하여 이루어진다. 상기 초음파 처리는 예를 sonic
- [0104] 들어 sonic tip(SONIC VX-750 ultrasonic processor with a flate head tip)을 이용하여 진행될 수 있고, 초음파는 예를 들어 2.45 내지 60KHz의 진동수, 50 내지 1500W 의 출력 조건에서 에서 실시될 수 있다.
- [0105] 상기 초음파 처리하는 시간은 초음파 파워 등의 초음파 조건에 따라 달라지며 예를 들어 10분 내지 약 30분 동안 실시할 수 있다.
- [0106] 상기 제조과정에서 사용되는 제1이온성 계면활성제 및 상기 제2이온성 계면활성제는 비제한적인 예로서 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(PDDA), 소듐 도데실 설페이트(SDS), 세틸트리메틸암모늄브로마이드(CTAB), 트리메틸암모늄 브로마이드(TTAB), 소듐 콜레이트(sodium cholate)(SC), 소듐 데옥시콜레이트(sodium deoxycholate)(DOC), 소듐 타우로데옥시콜레이트(sodium taurodeoxycholate)(TDOC) 중에서 선택된 하나 이상을 들 수 있다.
- [0107] 상기 제1이온성 계면활성제의 함량은 그래핀 박리물 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 2000 중량부이다.
- [0108] 상기 제2이온성 계면활성제의 함량은 열전무기물 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 2000 중량부이다. 상기 열전무기물은 열전무기물 박리물 또는 열전무기물 합성물일 수 있다.
- [0109] 상기 제1이온성 계면활성제 및 제2이온성 계면활성제의 함량이 상기 범위일 때 그래핀 및 열전무기물간의 정전기적 인력이 우수하다.
- [0110] 일구현예에 따르면, 상기 제1이온성 계면활성제가 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드 (PDDA)이고, 상기 제2이온성 계면활성제가 SDS이다.
- [0111] 상기 열전무기물 박리물은 입자성 열전무기물에 층간삽입물을 혼합하고 이를 상기 열전무기물의 층간 사이에 삽입시키고, 층간 삽입물을 제거하는 과정을 거쳐 얻을 수 있다. 여기에서 층간 삽입물로서 할로젠간 화합물을 사용하며, 예를 들어 IBr, ICl 등을 들 수 있다.
- [0112] 층간 삽입물로서 할로젠간 화합물을 사용하는 경우 열전무기물을 박리하는 과정에 대하여 보다 상세하게 살펴보기로 한다.
- [0113] 입자성 열전 무기물과 할로젠간 화합물의 혼합물을 밀폐용기에 담고 70 내지 130℃에서 1차 열처리한다. 상기

할로젠간 화합물은 승화성 물질로서 고체 상태의 열전무기물 입자 사이에 침투된다.

- [0114] 밀폐 용기에서 층간에 할로젠간 화합물이 삽입된 열전무기물을 꺼내 이를 200 내지 250℃에서 2차 열처리한다. 이어서 상기 2차 열처리된 결과물로부터 할로젠간 화합물을 제거하여 열전무기물의 층간 사이의 결합력을 약화시켜 층간 거리를 넓혀 박리가 용이하게 된다.
- [0115] 상기 2차 열처리된 결과물로부터 할로젠간 화합물을 제거하는 과정은 아세톤, 등과 같은 용매를 이용할 수 있다.
- [0116] 이어서 상기 할로젠간 화합물이 제거된 열전무기물을 초음파 처리하면 열 1 내지 100nm 두께, 예를 들어 30 내지 40nm의 열전무기물 박리물을 얻을 수 있다.
- [0117] 상기 초음파 처리는 2.45 내지 60 kHz의 진동수, 50 내지 1500W의 출력 범위에서 실시된다. 그리고 초음파 처리는 물 존재 하에서 실시될 수 있다.
- [0118] 상기 2차 열처리된 결과물로부터 할로젠간 화합물을 제거하는 과정을 생략하면 할로젠간 화합물이 도핑된 열전무기물을 얻을 수 있다. 이 할로젠간 화합물이 도핑된 열전무기물은 상술한 열전무기물 박리물로서 이용 가능하다.
- [0119] 이하, 일구현예에 따라 그래핀(예: 그래핀 박리물)과 열전무기물(예: 열전무기물 합성물 또는 박리물) 사이에 이온결합이 형성되는 메커니즘을 설명하기로 하되, 후술하는 메커니즘으로 한정되는 것은 아니다.
- [0120] 상기 제1이온성 계면활성제의 소수성 테일 그룹은 소수성을 띠는 그래핀에 인접되도록 배치되어 그래핀과 결합하고 제1이온성 계면활성제의 친수성 헤드 그룹은 그래핀과 먼 쪽에 배치된다. 이 때 친수성 헤드 그룹은 양 또는 음전하를 갖는다.
- [0121] 열전무기물에는 상기 그래핀의 경우와 마찬가지로 열전 무기물에 제2이온성 계면활성제의 소수성 테일 그룹이 결합되어 있고 열전무기물에서 먼 쪽으로 제2이온성 계면활성제의 친수성 헤드 그룹이 위치하게 된다. 상기 친수성 그룹은 음 또는 양전하를 가질 수 있다.
- [0122] 상기 그래핀의 먼 쪽으로부터 배치된 친수성 헤드 그룹이 양전하를 띠는 경우, 상기 열전무기물로부터 먼 쪽에 배치된 친수성 헤드 그룹은 음전하를 띠도록 제어되고 이들간의 정전기적 인력에 의하여 그래핀과 열전무기물 사이에 이온결합이 형성된다.
- [0123] 상기 열전무기물은 단결정 구조체의 형태를 가질 수 있다. 또한 상기 열전무기물은 p형 반도체 성질 또는 n형 반도체 성질을 가질 수 있다.
- [0124] 일구현예에 따른 복합 적층체의 제조방법은 제조과정이 용이할 뿐만 아니라 반응시간이 짧고 대량 생산이 가능하다. 또한 상기 복합 적층체는 스파크 플라즈마 소결(Spark plasma sintering) 공정과 같은 소결 공정을 통하여 벌크 복합체 형태로 제조하는 것도 가능하다.
- [0125] 상기 스파크 플라즈마 소결 공정은 도 10의 스파크 플라즈마 소결(Spark plasma sintering) 장치를 이용하여 고온 및 고압 조건에서 가압 소결하여 벌크 펠렛(pellet)을 제작한다. 상기 스파크 플라즈마 소결 공정을 이용한 벌크 펠렛 과정을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0126] 전력 공급 장치(100)로부터 공급되는 직류 펄스 전류가 진공 챔버(114)내의 흑연 가압 다이(111)의 상부 및 하부 펀치 전극(112)에 인가되어 복합체 분말 (113) 사이에 스파크 방전에 의한 가열 개시 및 스파크 방전 압력의 도움으로 물질 이동이 촉진되어 치밀화된 압분체인 벌크 펠렛을 얻을 수 있다.
- [0127] 상기 고압은 300 내지 450℃, 예를 들어 약 390℃이며, 고압은 예를 들어 70 내지 85 MPa 범위이다.
- [0128] 상술한 바와 같은 공정을 통해 얻어지는 그래핀/열전무기물 복합 적층체는 열전무기물 박막이 그래핀 상에서 일정한 배향성을 가지고 형성됨에 따라 금속 성질을 갖는 그래핀과 반도체 성질을 갖는 열전무기물의 계면에서의 결정성 및 전자구조가 변화되어 제백계수가 증가되며, 전하입자의 전송이 가속화되어 전기전도도 및 전하이동도의 증가를 유도할 수 있게 된다. 또한 상기 그래핀과 열전무기물 계면에서의 포논 산란이 증가하여 열전도도의 제어가 가능해진다. 또한 상기 열전무기물을 나노스케일로 형성함으로써 양자구속 효과를 유도할 수 있으며, 나노박막 내에서의 포논 구속 (Phonon Glass Electron Crystal(PGEC)개념)으로 열전도도가 저하될 수 있다.
- [0129] 상기와 같이 개선된 열전 성능을 갖는 그래핀/열전무기물 복합 적층체는 열전재료로서 유용하게 사용할 수 있다. 따라서 상기 그래핀/열전무기물 복합 적층체를 함유하는 열전재료를 절단 가공 등의 방법으로 성형하여

열전소자를 제조할 수 있다. 상기 열전 소자는 p형 열전소자일 수 있다. 이와 같은 열전소자는 상기 열전재료를 소정 형상, 예를 들어 직육면체의 형상으로 형성한 것을 의미한다.

[0130] 한편, 상기 열전소자는 전극과 결합되어, 전류 인가에 의해 냉각 효과를 나타낼 수 있으며, 소자 또는 온도 차이에 의해 발전 효과를 나타낼 수 있는 성분일 수 있다.

[0131] 도 2는 상기 열전소자를 채용한 열전 모듈의 일예를 나타낸다. 도 2에 도시된 바와 같이, 상부 절연기관(11)과 하부 절연기관(21)에는 상부 전극(12, 제1 전극) 및 하부 전극(22, 제2 전극)이 패턴화되어 형성되어 있고, 상기 상부 전극(12)과 하부 전극(22)을 p형 열전성분(15) 및 n형 열전성분(16)이 상호 접촉하고 있다. 이들 전극(12, 22)은 리드 전극(24)에 의해 열전소자의 외부와 연결된다. 상기 p형 열전성분(15)으로서 상술한 열전소자를 사용할 수 있다. 상기 n형 열전성분(16)으로서는 당업계에 알려져 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0132] 상기 절연기관(11, 21)으로서는 갈륨비소 (GaAs), 사파이어, 실리콘, 파인렉스, 석영 기판 등을 이용할 수 있다. 상기 전극(12, 22)의 재질은 구리, 알루미늄, 니켈, 금, 티타늄 등 다양하게 선택될 수 있으며, 그 크기 또한 다양하게 선택될 수 있다. 이들 전극(12, 22)이 패턴되는 방법은 종래 알려져 있는 패턴링 방법을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 리프트 오프 반도체 공정, 증착 방법, 포토리소그래피법 등을 사용할 수 있다.

[0133] 열전모듈의 일구현예에서 도 3 및 도 4에 도시한 바와 같이 상기 제1 전극 및 제2 전극 중 하나는 열 공급원에 노출될 수 있다. 열전소자의 일구현예에서, 상기 제1 전극 및 제2 전극 중 하나는 전력 공급원에 전기적으로 연결되거나, 또는 열전모듈의 외부, 예를 들어 전력을 소비하거나 저장하는 전기소자(예를 들어 전지)에 전기적으로 연결될 수 있다.

[0134] 상기 열전모듈의 일구현예로서, 상기 제1 전극 및 제2 전극 중 하나는 전력 공급원에 전기적으로 연결될 수 있다.

[0135] 이하에서 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0136] 제조예 1: 그래핀 박리물의 제조

[0137] GIC(Graphite intercalation compound) (Hyundai Coma, HCE-995270) 4mg에 마이크로파(출력: 700W, 진동수: 2.45 GHz)를 1분간 인가하여 EG (Expanded graphite)를 제조하였다.

[0138] 제조예 2: Sb_2Te_3 나노플레이트(nanoplate)의 제조

[0139] Sb_2Te_3 (Alfa Asear) 분말 0.5g과 IBr(Iodine bromide) 1g을 혼합한 뒤 이를 용기에 넣고 용기를 외부로부터 차단한 후, 용기의 내부를 약 127℃로 48시간 유지하여 승화된 IBr 입자가 고체 상태의 Sb_2Te_3 열전 무기물 입자 사이에 침투하도록 반응시켰다. 차단된 용기에서 상기 결과물 파우더를 꺼낸 뒤 이를 220℃, 5hr 동안 반응시키고 아세톤으로 세척하여 무기물 입자 사이에 침투한 IBr 입자를 제거시켜 Sb_2Te_3 의 층간 사이의 결합력을 약화시키고 거리를 넓혀 박리에 용이하게 하였다.

[0140] 상기 결과물 입자 15mg을 증류수 30ml에 혼합하여 초음파(20 kHz의 진동수 및 540W의 출력)를 90분간 가하여 약 30nm 두께의 Sb_2Te_3 나노시트(nanosheet)를 제조하였다.

[0141] 제조예 3: Sb_2Te_3 나노플레이트(nanoplate)의 제조

[0142] IBr(Iodine bromide) 대신 ICl(Iodine chloride)을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 약 30nm 두께의 Sb_2Te_3 나노플레이트를 제조하였다.

[0143] 제조예 4: Sb_2Te_3 나노플레이트의 제조

[0144] Sb_2Te_3 (Alfa asear) 분말 0.5g과 IBr(Iodine bromide) 1g의 반응 온도를 127℃에서 78℃로 변화시킨 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 약 (30)nm 두께의 Sb_2Te_3 나노시트(nanosheet)를 제조하였다.

[0145] 제조예 5: IBr 도핑된 Sb_2Te_3 나노플레이트(nanoplate)의 제조

[0146] Sb_2Te_3 (Alfa Asear) 분말 0.5g과 IBr(Iodine bromide) 1g을 혼합한 뒤 이를 용기에 넣고 용기를 외부로부터 차단한 후, 용기의 내부를 약 127℃에서 48시간 유지하여 승화된 IBr 입자가 고체 상태의 Sb_2Te_3 열전 무기물 입자

사이에 침투하도록 반응시켰다.

- [0147] 차단된 용기에서 상기 결과물 파우더를 꺼낸 뒤 이를 220℃, 5hr 동안 반응시켜 Sb₂Te₃의 층간 사이의 결합력을 약화시키고 거리를 넓혀 박리에 용이하게 하였다. 상기 결과물 입자 15mg을 증류수 30ml에 혼합하여 초음파 처리를 20 kHz의 진동수 및 540 W의 출력 조건에서 90분간 실시하여 약 30nm 두께의 IBr 도핑된 Sb₂Te₃ 나노플레이트를 제조하였다.
- [0148] 제조예 6: 합성 공정을 이용한 Sb₂Te₃ 나노플레이트(nanoplate)의 제조
- [0149] 텔루륨(Te) 분말 1g, 트리(tri)-n-옥틸포스핀(octylphosphine)(TOP) 10ml를 테프론 코팅 스테인레스 스틸 오토클레브(Teflon lined stainless-steel autoclave) 용기에 넣고 마이크로파-용매열(microwave-assisted solvothermal)(마이크로파의 출력: 1200 W, 진동수 2.45 GHz)에서 장비 (MARS5) 220℃에서 2분간 처리하여 노란색 용액인 Te-TOP 용액을 제조하였다.
- [0150] 1,5-펜탄디올 25ml와 SbCl₃ 1g을 혼합물을 배쓰 소니케이션(Bath sonication)(초음파의 진동수 40 kHz, 출력 400 W)에서 약 15분간 혼합하여 투명한 SbCl₃-펜탄디올 용액을 준비하였다.
- [0151] Te-TOP 10ml 용액과 SbCl₃-펜탄디올 용액 및 싸이오글리콜산(thioglycolic acid, TGA) 500μl를 테프론 코팅 스테인레스-스틸 오토클레브(Teflon lined stainless-steel autoclave) 용기에 담고 이를 마이크로파 용매열 합성 장치(microwave-assisted solvothermal)(MARS5, CEM Corporation)(마이크로파의 출력: 1200 W, 진동수 2.45 GHz)에 넣어 220℃에서 30초간 처리를 실시하였다. 이렇게 얻은 분말을 아세톤으로 세척한 후 이를 진공오븐 200℃, 5시간 건조하여 Sb₂Te₃ 나노플레이트를 얻었다.
- [0152] 실시예 1: 그래핀-Sb₂Te₃ 복합 적층체의 제조
- [0153] 상기 제조예 1에 따라 얻은 그래핀 박리물인 EG 4mg과 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(PDDA) 150mg 및 증류수 30ml를 혼합하고 여기에 sonic tip(SONIC VX-750 ultrasonic processor with a flate head tip)을 이용하여 약 540W의 출력, 20 kHz의 진동수 조건에서 초음파 처리를 약 90분동안 실시하여 양전하를 띠는 PDDA가 결합된 그래핀 박리물을 제조하였다.
- [0154] 이와 별도로 상기 제조예 6에 따라 얻은 Sb₂Te₃ 나노플레이트 15 mg과 소듐 도데실 설페이트(SDS) 150mg 및 증류수 30ml를 혼합하고 여기에 약 90분동안 초음파 처리를 40 kHz의 진동수 및 400 W의 출력 조건에서 실시하여 음전하를 띠는 SDS가 결합된 Sb₂Te₃ 나노플레이트 용액을 제조하였다.
- [0155] 상기 PDDA가 결합된 그래핀 박리물 12ml과 상기 SDS가 결합된 Sb₂Te₃ 나노플레이트 용액 12ml을 혼합하고 여기에 sonic tip(SONIC VX-750 ultrasonic processor with a flate head tip)을 이용하여 약 540W의 출력, 20 kHz의 진동수 조건에서 초음파 처리를 약 20분 동안 실시하여 자기조립 나노 구조체인 그래핀/Sb₂Te₃ 복합 적층체를 제조하였다.
- [0156] 실시예 2: 그래핀-Sb₂Te₃ 복합 적층체의 제조
- [0157] 상기 제조예 1에 따라 얻은 그래핀 박리물인 EG 4mg과 SDBS 30ml를 혼합하고 여기에 sonic tip(SONIC VX-750 ultrasonic processor with a flate head tip)을 이용하여 약 540W의 출력, 20 kHz의 진동수 조건에서 초음파 처리를 약 90분동안 실시하여 양전하를 띠는 PDDA가 결합된 그래핀 박리물을 제조하였다.
- [0158] 상기 제조예 5에 따라 얻은 IBr 도핑된 Sb₂Te₃ 나노시트(nanosheet) 15mg과 증류수 30ml를 반응하여 IBr-doped Sb₂Te₃ 박리물을 제조하였다.
- [0159] 상기 PDDA가 결합된 그래핀 박리물 12ml과 상기 IBr-doped Sb₂Te₃ 박리물 1ml을 혼합하고 여기에 sonic tip(SONIC VX-750 ultrasonic processor with a flate head tip)을 이용하여 약 540W의 출력, 20 kHz의 진동수 조건에서 초음파 처리를 약 20분동안 실시하여 자기조립 나노 구조체인 그래핀/Sb₂Te₃ 복합 적층체를 제조하였다.
- [0160] 비교예 1: 그래핀/Sb₂Te₃ 블랜드의 제조

- [0161] 상기 제조예 1에 따라 제조된 EG 4mg과 N-메틸피롤리돈(NMP) 30ml를 혼합하고 여기에 초음파를 40 kHz의 진동수 및 400 W의 출력 조건에서 2시간동안 가하여 EG-NMP 혼합물을 얻었다.
- [0162] 이와 별도로 상기 제조예 6에 따라 제조된 Sb_2Te_3 나노플레이트 15 mg 과 N-메틸피롤리돈 30ml를 혼합하고 여기에 초음파를 40 kHz의 진동수 및 400 W의 출력 조건에서 2시간 동안 가하여 Sb_2Te_3 -NMP 혼합물을 얻었다.
- [0163] 상기 EG-NMP 혼합물 12ml와 Sb_2Te_3 -NMP 혼합물 12ml을 혼합하고 여기에 초음파를 40 kHz의 진동수 및 400 W의 출력 조건에서 30분 동안 가하여 그래핀/ Sb_2Te_3 블렌드를 제조하였다.
- [0164] 평가예 1: XRD 측정
- [0165] 하기 XRD 분석시 BRUKER AXS사의 12KW XRD를 이용하며, 분석 조건은 5° - 80° 범위에서 분당 4° 씩 측정 조건 하에서 실시하였다.
- [0166] 1) 제조예 6에 따라 제조된 Sb_2Te_3 나노플레이트
- [0167] 상기 제조예 6에 따라 제조된 Sb_2Te_3 나노플레이트(nanoplate)의 XRD 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 5a에 나타내었다.
- [0168] 도 5a를 참조하여, (015), (1010), (110), (0018)의 결정면을 가짐을 확인하였다. 이를 통해 상기 Sb_2Te_3 나노플레이트가 육방정 구조를 갖는 열전반도체 재료라는 것을 알 수 있었다.
- [0169] 2) 시료 1 내지 3
- [0170] i) 시료 1
- [0171] 상기 제조예 2에 따라 Sb_2Te_3 (Alfa Asear) 분말 0.5g과 IBr(Iodine bromide)
- [0172] 1g을 혼합한 뒤 이를 용기에 넣고 용기를 외부로부터 차단한 후 $127^\circ C$ 에서 48시간 유지하여 승화된 IBr 입자가 고체 상태의 Sb_2Te_3 열전 무기물 입자 사이에 침투하도록 반응시켰다. 차단된 용기에서 상기 결과물 파우더를 꺼내서 IBr이 인터칼레이션된 Sb_2Te_3 (시료 1)을 얻었다.
- [0173] i) 시료 2
- [0174] IBr(Iodine bromide) 대신 ICl(Iodine chloride)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 시료 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 ICl이 인터칼레이션된 Sb_2Te_3 (시료 2)을 얻었다.
- [0175] ii) 시료 3
- [0176] Sb_2Te_3 (Alfa Asear) 분말 0.5g과 IBr(Iodine bromide) 1g의 반응 온도를 $127^\circ C$ 에서 $78^\circ C$ 로 변화시킨 것을 제외하고는, 상기 시료 1과 동일한 방법에 따라 IBr이 인터칼레이션된 Sb_2Te_3 (시료 3)을 얻었다.
- [0177] 상기 시료 1 내지 시료 3의 XRD 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 5b에 나타내었다. 도 5b에는 시료 1 내지 시료 3과의 비교를 위하여 raw Sb_2Te_3 (Alfa Asear) 분말에 대한 데이터를 함께 나타내었다.
- [0178] 도 5b를 참조하여, 시료 1 내지 3은 raw Sb_2Te_3 (Alfa Asear) 분말과 마찬가지로 (003), (006)의 결정면을 가짐을 확인하였고 층간 삽입물의 종류 및 열처리 온도가 달라짐에 따라 (006)의 결정면 관련 피크가 이동함을 알 수 있었다. 이를 통해 Sb_2Te_3 의 층간 거리가 증가하였음을 알 수 있었다.
- [0179] 평가예 2: SEM 분석
- [0180] 하기 SEM 분석시 (Jeol)사의 (JSM-7600F)를 이용하였다.
- [0181] 1)제조예 6의 Sb_2Te_3 나노플레이트
- [0182] 상기 제조예 6에 따라 얻어진 Sb_2Te_3 나노플레이트의 전자주사현미경 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 6a에 나타내었다. 이를 참조하여 육각형태의 Sb_2Te_3 나노플레이트가 형성됨을 알 수 있었다.

- [0183] 2) 실시예 2의 복합 적층체(도 6b)
- [0184] 상기 실시예 2에 따라 얻어진 복합 적층체의 전자주사현미경 분석을 실시하
- [0185] 였고, 그 결과를 도 6b에 나타내었다.
- [0186] 도 6b를 참조하여, 상이한 표면전하에 의해 그래핀과 Sb_2Te_3 가 결합되어 복합적층체를 형성하였음을 알 수 있었다.
- [0187] 3) 실시예 1의 복합 적층체
- [0188] 상기 실시예 1에 따라 얻어진 복합 적층체의 전자주사현미경 분석을 실시하
- [0189] 였고, 그 결과를 도 6c에 나타내었다.
- [0190] 도 6c를 참조하여, 화살표는 제조예 1의 박리된 그래핀을 나타내며, 상이한 표면전하에 의해 그래핀과 Sb_2Te_3 가 결합되어 복합적층체를 형성하였음을 알 수 있었다.
- [0191] 4) 비교예 1의 그래핀/ Sb_2Te_3 블랜드의 SEM 분석
- [0192] 상기 비교예 1에서 얻어진 그래핀/ Sb_2Te_3 블랜드에 대하여 SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 6d에 나타내
- [0193] 었다.
- [0194] 도 6d를 참조하여, 그래핀과 Sb_2Te_3 이 무질서하게 혼합되어 있음을 확인할 수 있었다. 이로부터 비교예 1의 그래핀은 실시예 1의 복합 적층체와 달리 자기 조립 구조체 구조가 아님을 알 수 있었다.
- [0194] 평가예 3: HRTEM 와 SAED 분석
- [0195] 하기 HRTEM/SAED 분석은 JEOL사의 HRTEM(800kV)을 이용하였다.
- [0196] 상기 실시예 1에서 얻어진 복합 적층체에 대하여 HRTEM 와 SAED 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내
- [0197] 었다.
- [0197] 도 7을 참조하여, 실시예 1의 복합 적층체는 HRTEM의 평면 간격(plane spacing)이 약 0.21nm로서 Sb_2Te_3 육방정계의 (110)면에 일치한다는 것을 알 수 있었다. 그리고 SAED를 통하여 나노플레이트가 Sb_2Te_3 단결정임을 확인할 수 있었다.
- [0198] 평가예 4: 라만 스펙트럼 분석
- [0199] 상기 제조예 6에서 얻어진 Sb_2Te_3 나노플레이트에 대하여 라만 스펙트럼 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0200] 상기 라만 분석은 Renishaw사의 RM-1000 Invia 기기(514nm, Ar^+ ion laser)를 이용하였다.
- [0201] 도 8을 참조하여 제조예 6에서 얻어진 Sb_2Te_3 nanoplate는 119, 251, 450 cm^{-1} 에서 피크를 나타내며, 119 cm^{-1} 피크/251 cm^{-1} 피크의 세기비는 약 2.8로 나타났다. 이로부터 Sb_2Te_3 수nm 박막에서 보여주는 피크를 관찰함으로써 얇은 판상 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었다.
- [0202] 평가예 5: 제타포텐셜 측정
- [0203] 하기 제타포텐셜은 Malvern사의 Zetasizer Nano ZS을 이용하여 측정하였다.
- [0204] 상기 실시예 1에 따라 얻어진 PDDA가 결합된 그래핀 박리물(그래핀/PDDA), SDS가 결합된 Sb_2Te_3 나노플레이트(SDS/ Sb_2Te_3) 및 복합 적층체(그래핀/ Sb_2Te_3)의 제타포텐셜을 측정하였고 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0205] 도 9를 참조하여, 양의 표면전하를 갖는 PDDA가 결합된 그래핀 박리물(SDS/ Sb_2Te_3)과 음의 표면전하를 갖는 SDS가 결합된 Sb_2Te_3 나노플레이트(SDS/ Sb_2Te_3)가 결합하여 얻어진 자기조립 구조체인 복합 적층체는 상기 그래핀 박리물과 상기 Sb_2Te_3 나노플레이트의 정전기적 인력에 의하여 표면전하가 중성화(neutralization)되는 경향을

갖는다는 것을 알 수 있었다.

부호의 설명

[0206]

1: 그래핀

2: 열전무기물

100: 전력 공급 장치

111: 흑연 가압 다이

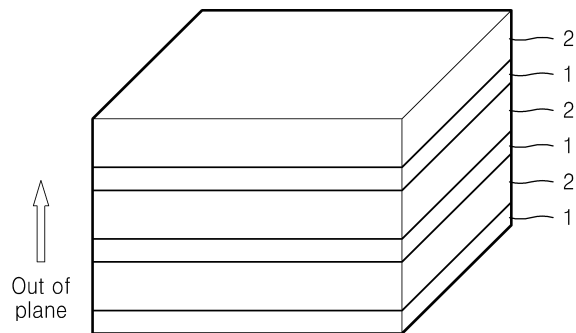
112: 하부 펀치 전극

113: 복합체 분말

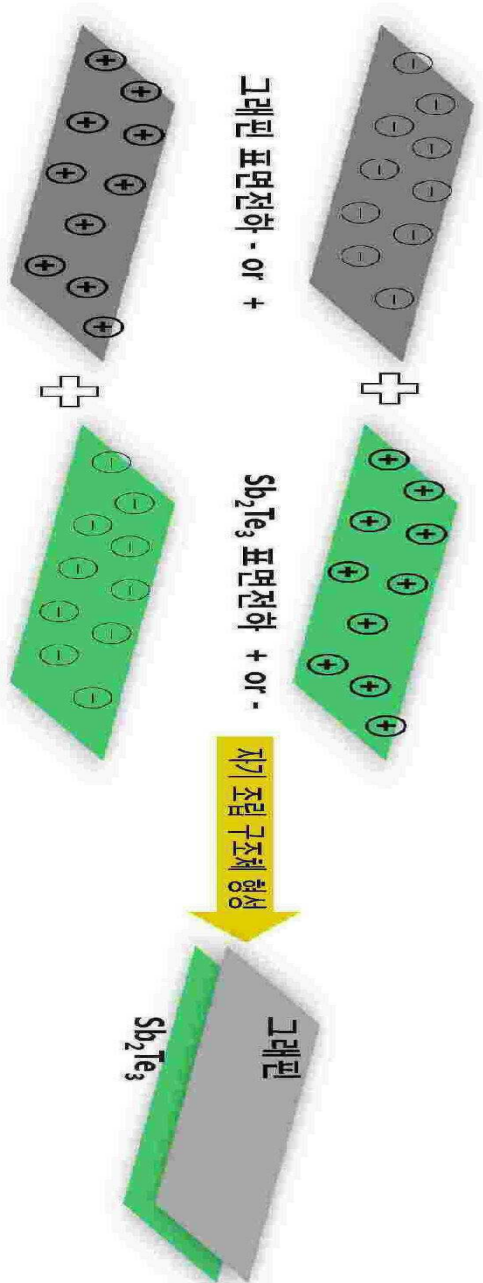
114: 진공 챔버

도면

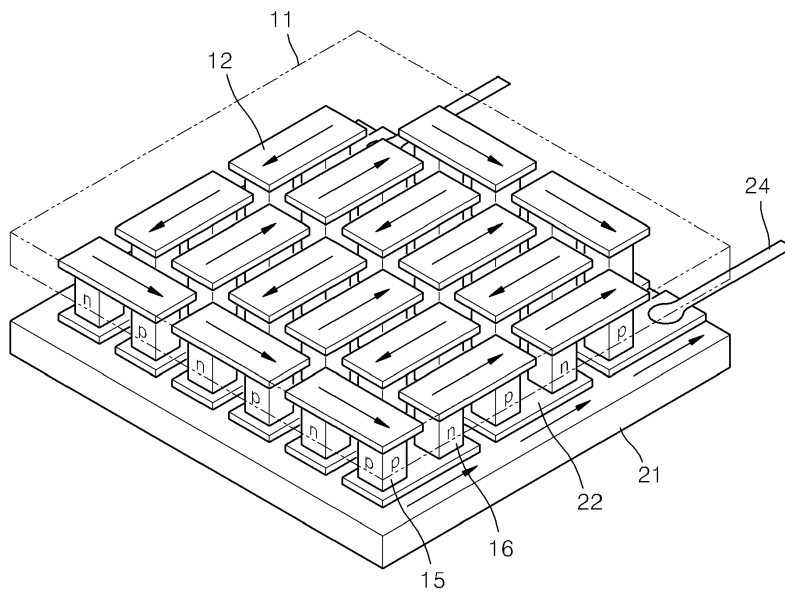
도면1



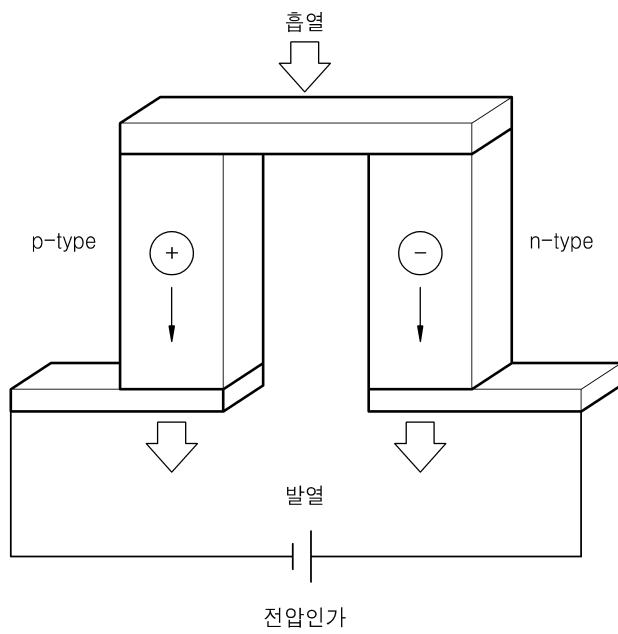
도면2



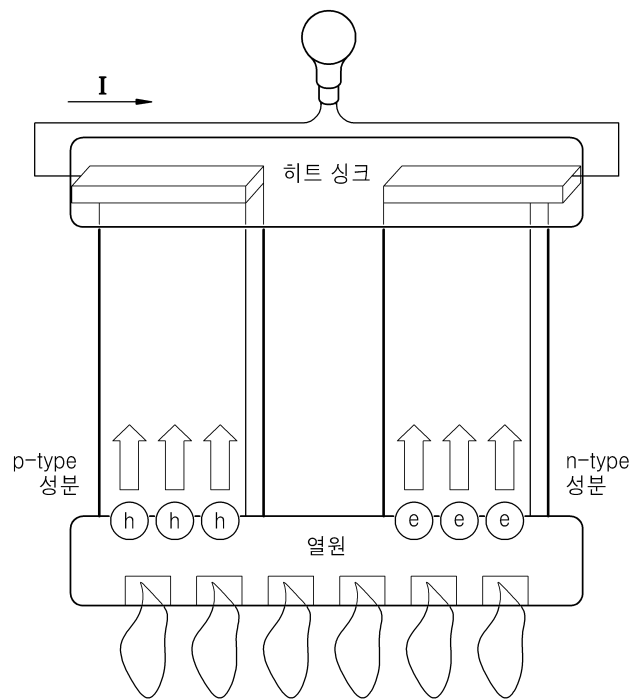
도면3



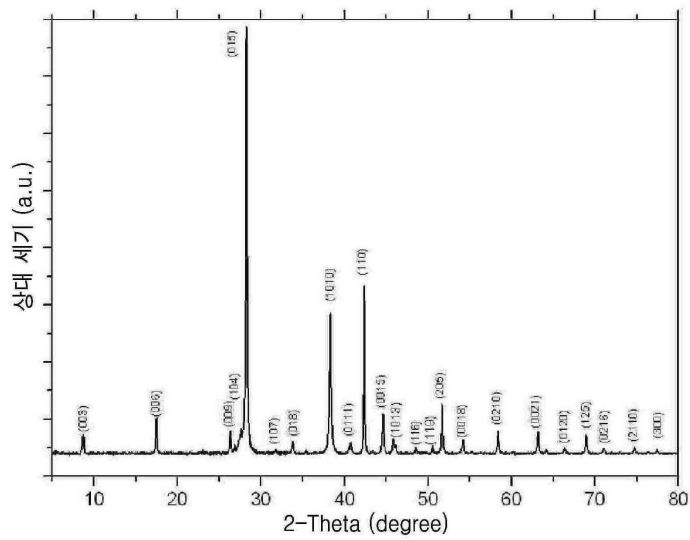
도면4a



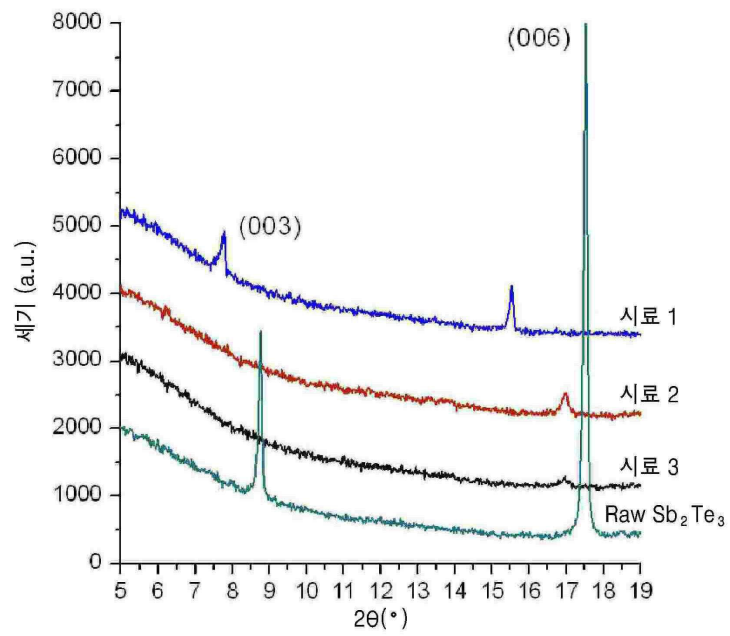
도면4b



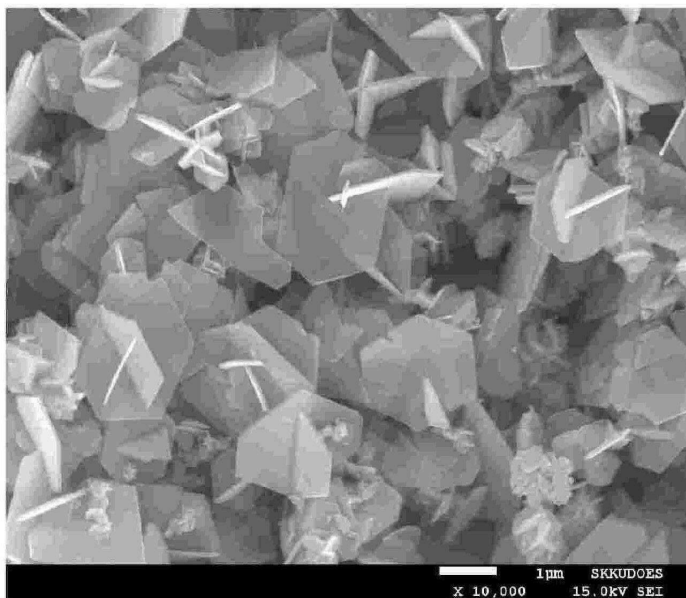
도면5a



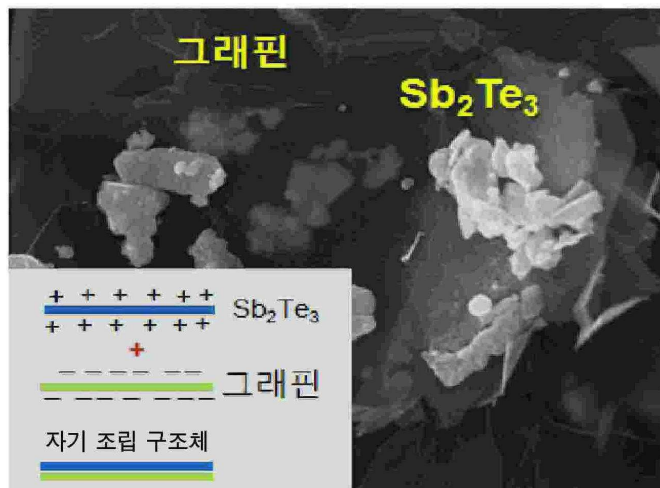
도면5b



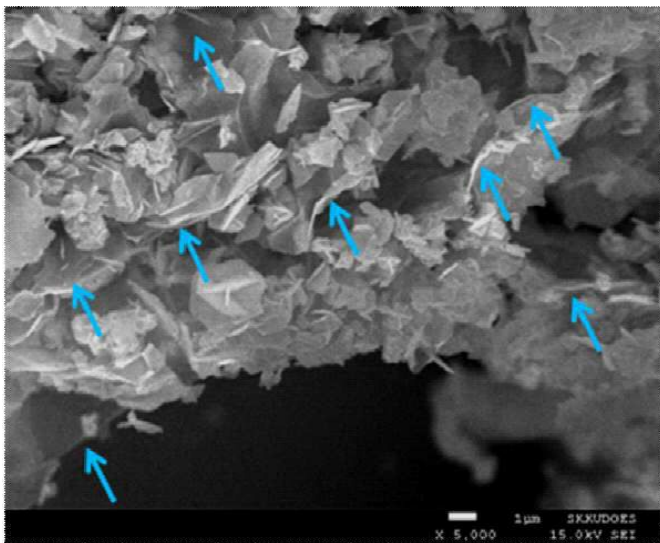
도면6a



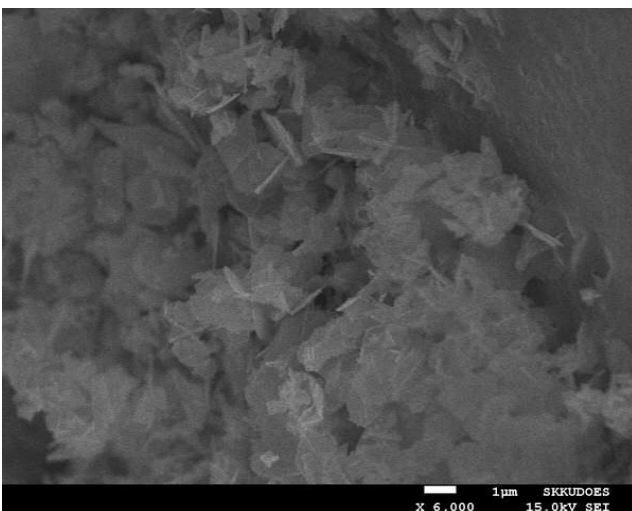
도면6b



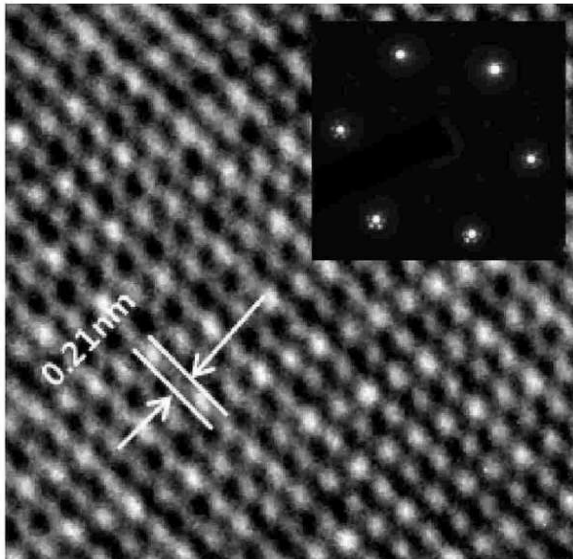
도면6c



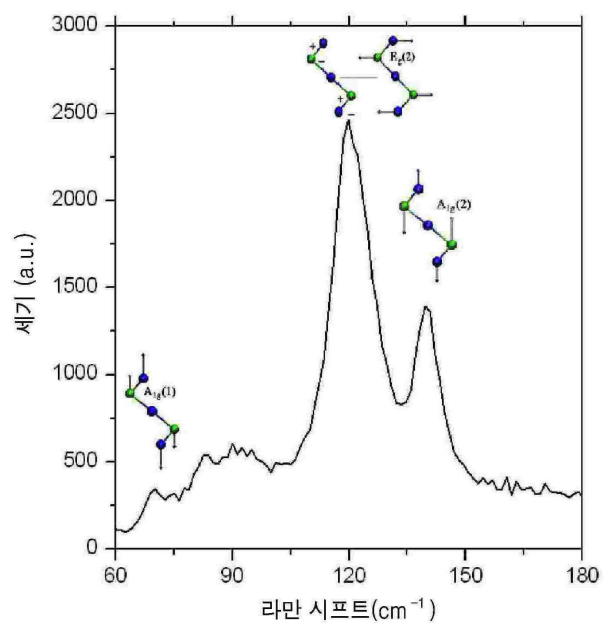
도면6d



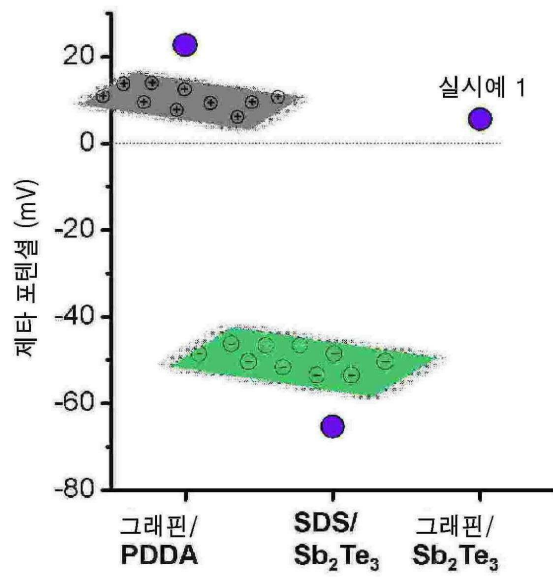
도면7



도면8



도면9



도면10

