(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0125505
(43) 공개일자 2011년11월21일

(51) Int. Cl.
H01L 35/28 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0045072
(22) 출원일자 2010년05월13일
심사청구일자 2010년05월13일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
성윤모
경기도 성남시 분당구 정자동 정든마을 한진6단지 아파트 604동 2501호
김민석
경기도 남양주시 와부읍 도곡리 해태아파트 103동 1903호
(74) 대리인
한양특허법인

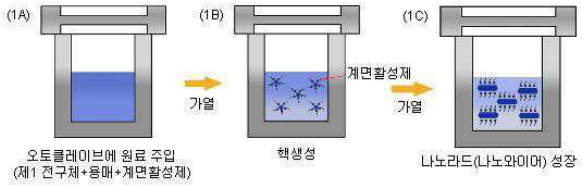
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 나노라드 또는 나노와이어로 구성된 벌크 열전소재의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 고밀도 벌크 열전소재의 제조방법에 관한 것으로, 자세하게는 수열합성 또는 용매열 합성을 이용하여 단일 물질 또는 코어-쉘 구조의 나노라드(nanorod) 또는 나노와이어(nanowire)를 대량 합성한 후, 이를 소결하여 벌크화 함으로써, 나노구조체가 유지된 고밀도의 벌크 열전소재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 반응기에 열전소재 형성을 위한 제1 전구체, 용매 및 계면활성제를 첨가한 후 가열하여 나노라드 또는 나노와이어를 형성하는 단계;

(b) 형성된 나노라드 또는 나노와이어를 소결하여 벌크 열전소재를 만드는 단계를 포함하는 열전소재의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계 후, 나노라드 또는 나노와이어가 형성된 반응기에 쉘(shell)을 형성하기 위한 제2 전구체를 첨가하고, 반응기를 가열하여, 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 열전소재의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 의해 제조되고, 나노라드 또는 나노와이어가 적층된 구조의 벌크 열전소재.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고밀도 벌크 열전소재의 제조방법에 관한 것으로, 자세하게는 수열합성 또는 용매열 합성을 이용하여 단일 물질 또는 코어-쉘 구조의 나노라드(nanorod) 또는 나노와이어(nanowire)를 대량 합성한 후, 이를 소결하여 벌크화 함으로써, 나노구조체가 유지된 고밀도의 벌크 열전소재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열전소재는 온도 차이에 따른 전하의 이동으로 전계를 형성하거나 전류를 흘렸을 때 재료 접합부 양단에 발열 또는 냉각 현상이 나타나는 물질이다. 열전현상은 1900년도 초부터 연구가 시작되어 구소련의 Ioffe가 약 4%의 변환효율을 얻을 수 있게 연구가 진행되어 현재 약 10% 이상의 변환효율을 가지고 있다. 이러한 열전은 양단간의 온도차를 이용하여 기전력을 얻어내는 Seebeck 효과, 기전력으로 양단에 발열 또는 냉각현상이 나타나는 Peltier 효과, 도체의 선상의 온도차에 의해 기전력이 발생하는 Tomson 효과로 나눌 수 있다.

[0003] 이러한 열전소재를 이용하면 열에너지와 전기에너지를 직접적으로 상호 변환시킬 수 있는 열전소자를 개발할 수 있다. 이를 활용하여 환경보호를 위해 냉매의 사용 없이 냉각 가능한 열전소재를 이용한 각종 냉방 시스템의 개발 및 폐열을 이용한 열전 발전이 유망한 분야로 떠오르고 있다.

[0004] 열전물질의 특성은 이른바 메리트(merit) Z의 식으로 요약되고, 일반적으로 하기 수학식 1과 같이 ZT로 나타낼 수 있다.

[0005] [수학식 1]

[0006] $ZT = S^2 \sigma T/k$

[0007] 상기 수학식 1에서, S는 Seebeck 계수이고, σ는 전기전도도, T는 절대온도, k는 열 전도도를 나타낸다. 상기 수학식 1에서 알 수 있는 바와 같이, 열전 성능지수(ZT)의 값이 커야 열전효율이 우수한 열전소재가 된다. 따라서 열전효율이 우수한 열전소재를 제조하기 위해서는 전기 전도도와 Seebeck 계수는 큰 반면, 열 전도도는 낮아야 한다.

[0008] 열전소자의 응용에 있어서 나노라드 또는 나노와이어는 벌크 물질에 비해 이론적으로 높은 성능지수를 가진다고

알려져 왔다. 하지만 나노라드 또는 나노와이어 자체를 열전소자에 응용하는 것은 쉽지 않은데, 이는 열전소자의 효율에 있어서는 양단의 온도차이가 중요하나, 나노라드 또는 나노와이어를 응용한 소자는 그 크기를 고려하면 벌크 물질과 달리 양단차이의 온도 유지가 불가능할 것으로 생각되기 때문이다.

[0009] 한편 대한민국공개특허 특2010-0028909호는 결정성 열전재료 메트릭스의 결정 계면 또는 결정구조 내부에 금속 산화물 입자를 포함하는 벌크상 열전재료 및 이를 포함하는 열전소자를 공개하고 있다. 이 문헌에 따르면, 상기 결정성 열전재료 메트릭스는 나노구조를 가질 수 있다.

[0010] 그러나 상기 문헌을 포함하여 기존의 열전소재는 대부분 캐스팅(casting)한 잉곳(ingot)을 그대로 쓰거나, 이를 분말로 빻은 후 소결하는 방법을 사용하여 제조하는데, 전자의 경우에는 주방조직이 생기고, 결정립이 조대하고, 보이드(void) 등이 존재하여 열전소재의 특성이 좋지 않은 단점이 있고, 후자의 경우에는 용융, 응고, 분쇄라는 복잡한 단계를 거쳐야 해서 생산단가가 높고, 볼 밀링 시 볼이 오염될 수 있는 단점이 있다. 또한 후자의 경우에는 보통 마이크로 크기의 분말을 쓰므로 기공이 많이 존재하여 소결밀도가 낮고, 소결밀도를 높이기 위해 장시간 소결하다보면 결정립이 커진다는 단점도 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 높은 성능지수를 갖는 나노구조의 장점과 양단의 온도차이를 유지할 수 있는 벌크의 장점을 동시에 구현할 수 있고, 간단하고 저렴한 방법에 의해 제조가 가능하여 생산단가가 낮을 뿐만 아니라, 기존의 열전소재보다 고효율을 나타내어 상용화가 가능한 새로운 고밀도 벌크 열전소재의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 수열합성 또는 용매열합성을 이용하여 단일물질 또는 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어를 대량합성한 후, 이를 급속 소결함으로써, 결정립 크기가 나노 크기로 유지된 고밀도의 벌크 열전소재를 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

[0013] 구체적으로, 본 발명은 (a) 반응기에 열전소재 형성을 위한 제1 전구체, 용매 및 계면활성제를 첨가한 후 가열하여 나노라드 또는 나노와이어를 형성하는 단계; (b) 형성된 나노라드 또는 나노와이어를 소결하여 벌크 열전소재를 만드는 단계를 포함하는 열전소재의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한 상기 (a) 단계 후에, 나노라드 또는 나노와이어가 형성된 반응기에 쉘(shell)을 형성하기 위한 제2 전구체를 첨가하고, 반응기를 가열하여, 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 열전소재의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조되고, 나노라드 또는 나노와이어가 적층된 구조의 벌크 열전소재 및 이를 포함하는 열전소자를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명은 종래 단순히 분말의 소결을 통해 열전소재를 제조하는 것과 달리 수열합성 등을 이용하여 단일물질 또는 코어-쉘 구조의 나노라드, 나노와이어를 대량합성한 후 이를 소결하는 방법을 이용함으로써 기존의 열전소재 보다 고효율, 고성능지수의 열전소재를 저렴하게 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0017] 또한 본 발명은 양단의 큰 온도차이 유지가 불가능한 나노구조를 벌크 스케일로 확장함으로써 상용화가 가능한 열전소재 또는 열전소자를 구현할 수 있다.

[0018] 본 발명의 방법에 의해 제조된 벌크 열전소재는 나노라드 또는 나노와이어의 구조, 형상, 크기 등이 그대로 유지되므로, 나노라드 또는 나노와이어 계면에서 포논 스캐터링이 활발히 일어나는 한편 양자 구속효과에 의해 전기 전도도 및 Seebeck 상수의 증가가 유도되어, 결국 기존의 벌크 열전소재에 비해 향상된 성능지수 및 열전효율을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 수열합성 또는 용매열합성을 통한 단일 물질 구조의 나노라드 또는 나노와

이어의 합성과정을 나타낸 모식도,

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 단일 물질 구조의 나노라드 또는 나노와이어의 소결을 통한 고밀도 벌크 열전소재의 제조과정을 나타낸 모식도,

도 3은 본 발명의 다른 구현예에 따른 수열합성 또는 용매열합성을 통한 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어의 합성과정을 나타낸 모식도,

도 4는 본 발명의 다른 구현예에 따른 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어의 소결을 통한 고밀도 벌크 열전소재의 제조과정을 나타낸 모식도,

도 5는 본 발명의 코어-쉘 나노라드 또는 나노와이어가 적층된 구조의 벌크 열전소재가 향상된 성능지수(ZT)를 나타내는 원리의 개념도,

도 6은 본 발명의 벌크 열전소재를 이용하여 열전소자의 단일 모듈을 형성한 모식도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 본 발명의 구성 및 작용을 첨부된 도면을 참고하여 상세히 설명한다.

[0021] 제1구현예: 단일물질 구조의 나노라드 또는 나노와이어로 구성된 벌크 열전소재의 제조

[0022] 본 발명은 (a) 반응기에 열전소재 형성을 위한 제1 전구체, 용매 및 계면활성제를 첨가한 후 가열하여 나노라드 또는 나노와이어를 형성하는 단계; 및 (b) 형성된 나노라드 또는 나노와이어를 소결하여 벌크 열전소재를 만드는 단계를 포함하는 열전소재의 제조방법을 제공한다.

[0023] 이하, 본 발명에 따른 상기 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.

[0024] 먼저 반응기에 열전소재 형성을 위한 제1 전구체, 용매 및 계면활성제를 첨가한 후, 반응기를 밀폐하고 가열함으로써, 단일 물질 구조(즉, 코어 구조)의 나노라드 또는 나노와이어를 형성하는 단계이다.

[0025] 도 1은 이러한 (a) 단계를 도식화한 것으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 수열합성 또는 용매열합성을 통한 단일 물질 구조의 나노라드 또는 나노와이어의 합성과정을 나타낸다.

[0026] 보다 구체적으로 설명하면, 먼저 도 1A에 나타낸 것처럼, 고온과 고압을 견딜 수 있는 반응기, 바람직하게는 오토클레이브(autoclave)에 합성하고자 하는 열전소재의 나노라드 또는 나노와이어 형성을 위한 제1 전구체를 주입한다. 주입된 제1 전구체는 함께 첨가된 용매를 통해 녹여지게 되며, 이어서 나노라드 또는 나노와이어의 길이 방향 성장과 나노라드 또는 나노와이어끼리의 뭉침(agglomeration)을 막기 위한 계면활성제가 용기 안에 주입된다.

[0027] 이 때, 상기 제1 전구체로는 열전소재를 형성하기 위한 전구체이면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면 Zn_4Sb_3 열전소재를 형성하기 위한 전구체를 사용할 수 있다. 이러한 열전소재를 형성하기 위한 전구체는 이미 공지되어 있다.

[0028] 상기 제1 전구체를 녹이기 위한 용매는, 제1 전구체의 종류에 따라 적절한 용매를 1종 이상 선택하여 사용할 수 있는데, 비제한적인 예로는 물, 알코올, 톨루엔, 올레산, 올레 아민, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다.

[0029] 상기 계면활성제 역시 사용되는 제1 전구체의 종류 및 용매의 종류에 따라 당업자가 적절히 결정하여 사용할 수 있다. 예를 들어 상기 계면활성제로 트리알킬포스핀류, 트리알킬포스핀 옥사이드류, 아민 또는 그 유도체 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 트리옥틸포스핀 옥사이드, 트리옥틸포스핀, 에틸렌 디아민, 에탄올 아민, 글루탐산, 아르파르트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 디소듐염, 헥사메틸렌테트라민 등을 1종 이상 사용할 수 있다.

[0030] 이어서 도 1B에서 보여지듯이 오토클레이브를 적정한 온도로 가열하면 고온과 고압의 높은 에너지로 인해 핵이 생성되며, 계면활성제의 영향으로 인해 형성된 핵은 길이 방향으로 자라게 된다. 최종적으로 도 1C에 나타낸

것처럼 뭉침이 되지 않은 고결정성의 단일 물질 나노라드 또는 나노와이어가 대량 합성된다.

[0031] 이 때, 상기 오토클레이브의 가열조건은 제1 전구체, 용매 및 계면활성제의 종류, 합성하고자 하는 크기 등에 따라 적절히 변경할 수 있으나, 예를 들면 100~300℃의 온도로 2~24시간 동안 가열할 수 있다.

[0032] 이렇게 대량합성된 나노라드 또는 나노와이어는 원하는 바에 따라 수 나노미터 내지 수백 나노미터의 크기를 가질 수 있으며, 예를 들면 1 내지 500nm, 바람직하게는 5 내지 100nm의 크기를 가질 수 있다.

[0033] 도 2는 상기 (b) 단계를 도식화한 것으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 단일 물질 구조의 나노라드 또는 나노와이어의 소결을 통한 고밀도 벌크 열전소재의 제조과정을 나타낸다.

[0034] 도 2에 나타나 있듯이, 합성된 나노라드 또는 나노와이어는 급속 소결을 통해 나노 형상체가 유지된, 즉 나노라드 또는 나노와이어가 적층된 구조의 벌크 열전소재로 제조된다.

[0035] 이 때, 상기 소결은 당업계의 통상적인 소결방법이 사용될 수 있는데, 바람직하게는 방전 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering) 또는 핫 플레스(Hot Press) 공정으로 수행할 수 있다. 방전 플라즈마 소결 등을 이용하면 단시간에 소결이 가능하므로 결정의 배향성을 향상시키고, 조직의 치밀화 및 제어를 용이하게 함으로써 소결밀도가 높은 열전소재를 제조할 수 있다.

[0036] 상기 방전 플라즈마 소결은 예를 들어, 용기를 진공상태로 만든 후 가스를 도입하여 압력을 가하고 합성된 나노라드 또는 나노와이어를 플라즈마 처리하여 수행할 수 있다. 상기 가스는 예를 들어, Ar, H_2, O_2 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 상기 소결 공정은 50~200 MPa의 압력으로 1~30분간 수행될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 제2구현예: 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어로 구성된 벌크 열전소재의 제조

[0039] 본 발명은 또한 상기 (a) 단계 후, 나노라드 또는 나노와이어가 형성된 반응기에 쉘(shell)을 형성하기 위한 제2 전구체를 첨가하고, 반응기를 가열하여, 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 열전소재의 제조방법을 제공한다.

[0040] 즉, 본 발명은 수열합성 또는 용매열합성으로 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어를 대량합성한 후, 이를 급속 소결함으로써, 코어-쉘 나노라드 또는 나노와이어가 적층된 벌크 열전소재를 제조할 수 있다.

[0041] 도 3은 이러한 본 발명의 구현예에 따른 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어의 합성과정을 나타낸 모식도이다. 도 3A~3C까지의 과정은 도 1A~1C에 대해 설명한 것과 동일하다. 도 3C에서 보듯이 뭉침이 일어나지 않은 고결정성의 나노라드 또는 나노와이어('코어' 에 해당)를 합성한 후, 도 3D에서와 같이 쉘을 형성하기 위한 제2 전구체를 주입하고, 다시 가열하는 과정을 통해, 코어-쉘 구조를 갖는 나노라드 또는 나노와이어를 형성한다.

[0042] 이 때, 쉘을 형성하기 위한 제2 전구체는, 제1 전구체의 종류를 고려하여 우수한 열전효율을 나타낼 수 있는 조합을 선택해서 사용할 수 있다. 예를 들어 제1 전구체가 Zn_4Sb_3 열전소재 형성용 전구체인 경우, 제2 전구체는 Zn_4As_3 열전소재 형성용 전구체일 수 있다.

[0043] 경우에 따라서는 쉘 나노라드 또는 나노와이어의 길이 방향 성장과 나노라드 또는 나노와이어끼리의 뭉침(agglomeration)을 막기 위하여 계면활성제를 추가로 주입할 수 있다. 상기 계면활성제는 용매, 제2 전구체 등의 종류에 따라 적절히 결정할 수 있다.

[0044] 한편 쉘을 형성하기 위한 제2 전구체 주입 후의 가열조건은 제2 전구체, 용매, 계면활성제, 제1 전구체에 의해 합성된 열전소재의 종류, 합성하고자 하는 크기 등에 따라 적절히 변경할 수 있으나, 예를 들면 100~300℃의 온도로 2~24시간 동안 수행될 수 있다.

[0045] 도 4는 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어의 소결을 통한 고밀도 벌크 열전소재의 제조과정을 나타낸 모식도이다. 도 2에서와 같이, 합성된 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어를 방전 플라즈마 소결(SPS), 핫 프레스 공정 등으로 소결함으로써 코어-쉘 나노라드 또는 나노와이어가 A(코어)/B(쉘) 순서로 적층된 구조의 열전소재를 얻을 수 있다.

[0046] 이렇게 얻어진 본 발명의 열전소재는 단일물질 또는 코어-쉘 구조의 나노라드 또는 나노와이어가 적층된 구조의 벌크 열전소재로서, 초기의 나노 구조, 형상 또는 나노크기가 유지되는 상태로 벌크화된 열전소재이다. 이러한 본 발명의 열전소재는 페르미 에너지 근처에서의 에너지 기울기가 벌크 물질보다 커서 Seebeck 상수가 더 크고, 나노라드 또는 나노와이어의 계면 형성으로 인해 열 전도도의 감소가 활발히 일어나므로, 기존의 벌크 열전소재에 비해 성능지수(ZT)가 증가하는 현상을 나타낸다.

[0047] 특히 코어-쉘 나노라드 또는 나노와이어가 적층된 구조의 벌크 열전소재는, 계면에서 포논 스캐터링이 활발히 일어나는 한편 양자 구속효과에 의해 전기 전도도 및 Seebeck 상수의 증가가 유도되어 더욱 향상된 성능지수 값을 나타낼 수 있다. 따라서 이를 이용하면 현재 가장 높은 성능지수를 나타내는 초격자(supperlattice) 타입의 장점을 지니는 열전소자를 구성할 수 있다. 도 5는 이러한 코어-쉘 나노라드 또는 나노와이어를 이용한 본 발명의 벌크 열전소재가 향상된 성능지수(ZT)를 나타내는 원리를 개략적으로 보여준다.

[0048] 또한 본 발명은 벌크 열전소재를 포함하는 열전 소자를 제공한다.

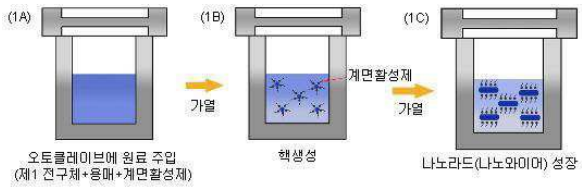
[0049] 상기의 열전소자는 P형 열전소자 또는 N형 열전소자일 수 있다. 이와 관련하여 도 6은 본 발명의 벌크 열전소재를 이용하여 열전소자의 단일 모듈을 형성한 모식도를 나타낸다.

[0050] 이 때, 상기의 열전소자는 전류 인가에 의해 냉각효과를 나타낼 수 있는 소자 또는 온도차에 의해 발전 효과를 나타낼 수 있는 소자일 수 있다. 예컨대, 상기 열전소자는 열전냉각시스템, 열전발전시스템일 수 있고, 상기 열전냉각시스템은 마이크로 냉각시스템, 범용 냉각기기, 공조기, 폐열 발전 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 열전냉각시스템의 구성 및 제조방법에 대해서는 당업계에 공지되어 있으므로 본 명세서에서는 구체적인 기재를 생략한다.

[0051] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 구현예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 구현예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

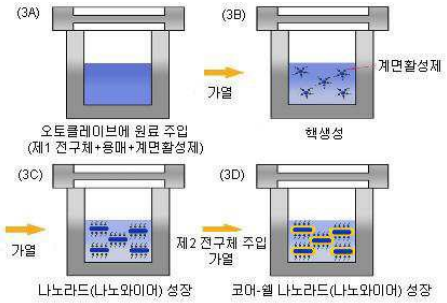
도면1



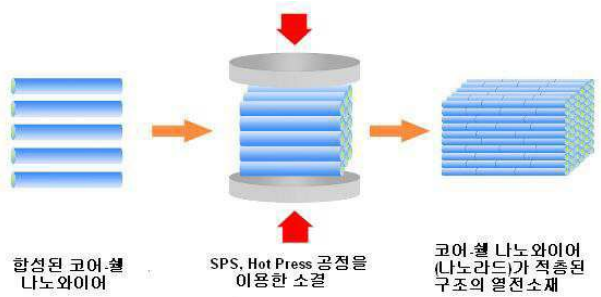
도면2



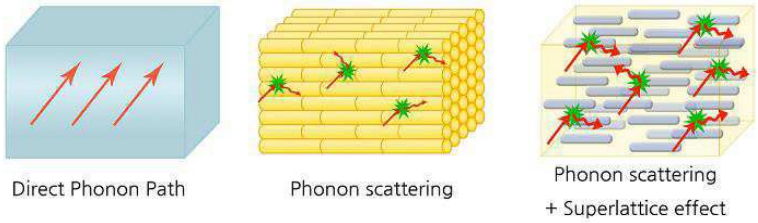
도면3



도면4



도면5



도면6

