

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0031565

(43) 공개일자 2023년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 1/00 (2023.01) B22F 3/10 (2006.01)
C22B 1/16 (2006.01) C22C 12/00 (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01) C23C 16/06 (2006.01)
C23C 18/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22C 1/007 (2013.01)
B22F 3/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0113953

(22) 출원일자 2021년08월27일

심사청구일자 2021년08월27일

(71) 출원인

공주대학교 산학협력단

충청남도 공주시 공주대학로 56 (신관동)

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

홍순직

충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24 공주대
학교 천안캠퍼스 2공학관 202호

한준현

대전광역시 유성구 대학로 99

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 11 항

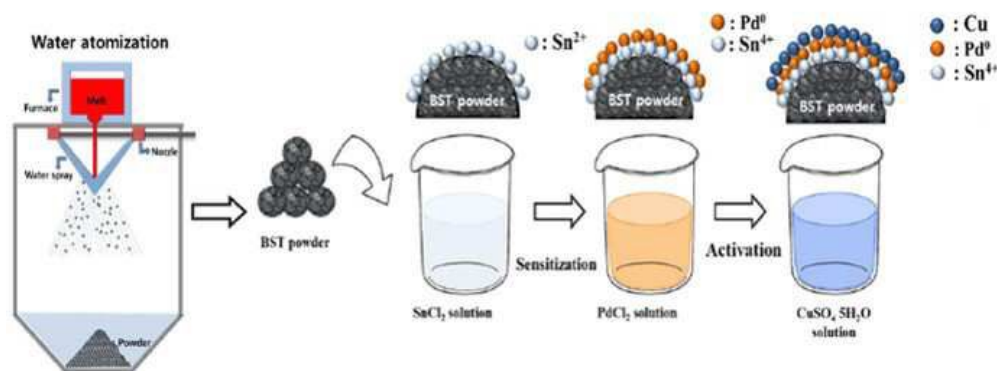
(54) 발명의 명칭 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비저항 및 역률(power factor)를 향상하고 열전도도를 낮춰 높은 성능지수(ZT)를 갖는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 제조방법에 관한 것이다.

본 연구는 대한민국 정부의 지원을 받는 한국연구재단 연구비에 의해 지원되었습니다. (MSIT) (No: 2019R1A4A1026125)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 1/16 (2013.01)
C22C 12/00 (2013.01)
C23C 16/0281 (2013.01)
C23C 16/06 (2013.01)
C23C 18/1803 (2020.05)
C23C 18/1831 (2013.01)

(72) 발명자

파탄 샤리프

충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24

송준우

세종특별자치시 보람로 15 도렘마을9단지 905동
 801호

송기안

충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24

바부 마다발리

충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24

페알라다르마야

충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24

손유한

대전광역시 유성구 대학로 99

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130028
과제번호	2019R1A4A1026125
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실지원사업
연구과제명	금속분말 계층적 복합구조 임의제어 기술에 의한 물성향상 및 응용기술 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	공주대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120640
과제번호	2020R1A2C2102455
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구(개인연구)
연구과제명	기공형상제어에 의한 Bioinspired Carbon-network/Metal honeycomb 복합구조 형성과
히트싱크 적용을 위한 열특성 제어기술 개발	
기여율	1/2
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2020.09.01 ~ 2021.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

Bi-Sb-Te 합금 분말; 및

상기 Bi-Sb-Te 합금 분말의 표면에 형성된 도금층;

을 포함하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 도금층은 전도성 금속으로 이루어진 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 전도성 금속은 Cu, Ag 및 Au 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상으로 이루어진 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 Bi-Sb-Te 합금 분말과 도금층 사이에 하나 이상의 중간층을 더 포함하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 중간층은 Bi-Sb-Te와 도금층의 접착력을 향상시키는 역할을 하는 제 1층, 및 도금의 촉매 역할을 하는 제 2층으로 이루어진 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 제 1층은 Sn으로 이루어진 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 제 2층은 Pd, Ag 및 Pt 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 금속으로 이루어진 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 Bi-Sb-Te 합금 분말은 Bi를 3 내지 36 중량%, Sb를 16 내지 50 중량% 및 Te를 40 내지 65 중량% 포함하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 250 내지 550K의 온도에서 성능지수(figure of merit, ZT)가 0.7 내지 1.3인 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체.

청구항 10

Bi, Sb 및 Te 일정량을 혼합하고 가열하여 용융된 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 용탕을 제조하는 단계;

상기 용융된 Bi-Sb-Te 합금 용탕을 Bi-Sb-Te 합금 분말로 제조하는 단계;

상기 Bi-Sb-Te 합금 분말 표면에 중간층 및 도금층을 형성하여 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 분말을 제조하는 단계;

상기 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 분말을 압축 소결하여 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체로 제조하는 단계;

를 포함하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 도금층 및 중간층은 서로 독립적으로 무전해 도금법 또는 화학기상증착법으로 형성되는 것인 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비저항 및 역률(power factor)을 향상하고 열전도도를 낮춰 높은 성능지수(ZT)를 갖는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 익히 알려진 바와 같이, 열전현상은 열과 전기 사이의 가역적이며 직접적인 에너지 변환을 의미한다. 이러한 열전현상은 재료 내부의 전자와 정공의 이동으로 인해 발생하는 현상이다.

[0003] 열전현상은 열에너지를 전기에너지로 변환하는 지백 효과(Seebeck effect)와 그 역반응인 펠티에 효과(Peltier effect)로 나눌 수 있다. 지백 효과는 열전발전(thermoelectric generation)에 이용 중이며, 펠티에 효과는 열전냉각(thermoelectric refrigeration)에 이용 중이다.

[0004] 열전발전은 기존의 발전 장치와 달리 기계적인 구동부가 없어 소음이 적고, 간편하게 열과 전기를 상호 변환할 수 있는 장점이 있다. 또한, 열전냉각은 냉매가 필요하지 않기 때문에 환경친화적이며, 기계적 구동부가 없어 소음 및 진동이 없다. 따라서, 열전효과를 이용하여 고출력 레이저 다이오드, 계측장비, 의료장비, 냉장고 등으로 적용 분야가 점차 확대되는 중이다.

[0005] 열전재료를 더 넓은 분야에 적용하기 위해서는 재료의 열-전기 변환효율이 높아야 하는데, 이를 위해서는 열전 재료가 높은 지백 계수(α), 높은 비저항(σ) 및 낮은 열 전도도(κ_t)를 동시에 가져야 한다. 이러한 물성은 재료 내부의 전하와 격자 진동의 거동에 의존하는 물질상수로, 서로 종속적인 관계이다. 이러한 물질상수의 상호 의존적인 관계는 열전재료의 성능지수(ZT)를 향상하는데 큰 장애요소로 작용하고 있으며, 이를 극복하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 본 연구는 대한민국 정부의 지원을 받는 한국연구재단 연구비에 의해 지원되었습니다. (MSIT) (No: 2019R1A4A1026125)

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0002435호 (2020. 01. 08)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0094533호 (2018. 08. 24)

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0087104호 (2017. 07. 28)

(특허문헌 0004) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0022384호 (2018. 03. 06)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 열전재료의 성능을 높이기 위해서 높은 지백 계수(α), 높은 비저항(σ) 및 낮은 열 전도도(κ_t)를 요구하나, 이들 상수는 상호의존적 관계가 있기에 단순한 재료 양의 증가나 감소를 통해 해결할 수 없는 문제가 있다.
- [0009] 특히 양극성 열전도도(κ_b)는 조절하기 매우 어려운 물성으로, 이 물성이 높을수록 열전성능에 악영향을 끼치므로, 양극성 열전도도를 효과적으로 낮추는 방법이 필요한 실정이다.
- [0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체에 관한 것이다.
- [0012] 상기 일 양태에 있어, 본 발명에 따른 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 Bi-Sb-Te 합금 분말; 및 상기 Bi-Sb-Te 합금 분말의 표면에 형성된 도금층;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 일 양태에 있어, 상기 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 250 내지 550K의 온도에서 성능지수(figure of merit, ZT)가 0.7 내지 1.3이며, 열 전도도(thermal conductivity, κ_t)가 1.1 내지 1.6W/m·K이며, 역률(power factor)이 2.0×10^{-3} 내지 4.5×10^{-3} W/m·K²인 것일 수 있다.
- [0014] 상기 일 양태에 있어, 상기 도금층은 전도성 금속으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0015] 상기 일 양태에 있어, 상기 도금층은 Cu, Ag 및 Au 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 Bi-Sb-Te 합금 분말과 도금층 사이에 하나 이상의 중간층을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 중간층은 Bi-Sb-Te와 도금층의 접착력을 향상시키는 역할 역할을 하는 제 1층, 및 도금의 촉매 역할을 하는 제 2층으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 제 1층은 Sn으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 제 2층은 Pd, Ag 및 Pt 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 금속으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0020] 상기 일 양태에 있어, 상기 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 분말은 Bi를 3 내지 36 중량%, Sb를 16 내지 50 중량% 및 Te를 40 내지 65 중량% 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는
- [0023] A) Bi, Sb 및 Te 일정량을 혼합하고 가열하여 용융된 Bi-Sb-Te 합금 용탕을 제조하는 단계;
- [0024] B) 상기 용융된 Bi-Sb-Te 합금 용탕을 Bi-Sb-Te 합금 분말로 제조하는 단계;
- [0025] C) 상기 Bi-Sb-Te 합금 분말 표면에 중간층 및 도금층을 형성하여 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 분말을 제조하는 단계;
- [0026] D) 상기 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 분말을 압축 소결하여 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체로 제조하는 단계;
- [0027] 를 포함하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 제조방법에 관한 것이다.

[0028] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 도금층 및 중간층은 서로 독립적으로 무전해 도금법 또는 화학기상증착법으로 형성되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 우수한 지백 계수(Seebeck coefficient), 높은 역률 및 우수한 전기 전도성을 가지고 있다. 또한, 낮은 격자 열전도성(lattice thermal conductivity)으로 인해 양극성 열전도 현상을 방지할 수 있어, 높은 열전성능지수(ZT)를 가지는 열전소자로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명에서 제공하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 제조방법을 도식화한 것이다.

도 2는 도금되지 않은 Bi-Sb-Te 합금의 X선 광전자 분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명에서 제공하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 XPS 스펙트럼이다.

도 4는 도금되지 않은 Bi-Sb-Te 합금의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진과 에너지 분산 X선 분광법(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)에 의한 표면 원소 분석 사진이다.

도 5는 본 발명에서 제공하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 SEM 사진 및 EDX에 의한 표면 원소 분석 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 물질들의 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 측정 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 물질들의 전기 전도성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 물질들의 지백 계수(Seebeck coefficient)를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 물질들의 역률(power factor)를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 물질들의 열전도도(Thermal conductivity, κ_t)를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 물질들의 전기 열전도도(Electrical thermal conductivity, κ_e)를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 물질들의 격자 열전도도(Lattice thermal conductivity, κ_L)를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 물질들의 성능 지수(ZT)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하 본 발명에 따른 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0033] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체에 관한 것이다.

[0034] 본 발명에 따른 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 Bi-Sb-Te 합금 분말; 및 상기 Bi-Sb-Te 합금 분말의 표면에 형성된 도금층;을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 상기 Bi-Sb-Te 합금 분말은 밀링 방식, 급속 응고 방식에 의해 제조될 수 있다. 구체적으로, 밀링 제조의 경우

비스무스(Bi), 안티몬(Sb) 및 텔루륨(Te)을 포함하는 시편을 분쇄 또는 파쇄하여 밀링하는 방식으로 제조할 수 있다. 또한, 급속 응고 방식을 이용하여 제조하는 경우 가스 아토마이징(Gas atomizing) 또는 워터 아토마이징(Water atomizing) 등을 이용할 수 있으며, 비스무스(Bi), 안티몬(Sb) 및 텔루륨(Te)을 도가니에 혼합한 후, 용융하여 그 용탕을 오리피스를 통해 가스 또는 물을 분사함으로써, 비스무스(Bi), 안티몬(Sb) 및 텔루륨(Te)을 포함하는 Bi-Sb-Te 합금 분말을 제조할 수 있다.

[0036] 상기 Bi-Sb-Te 합금 분말을 제조하기 위해 본 발명의 일 실시예에서 워터 아토마이징 방식을 사용하였으나, 이는 본 발명을 상세하게 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐, 본 발명은 이에 제한되는 것이 아니다.

[0037] 상기 도금층은 전도성 금속으로 이루어진 것일 수 있다. 구체적으로, Cu, Ag 및 Au와 같은 금속 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상으로 이루어진 것일 수 있다. 이때, 비저항 및 역률 향상에 있어 상기 도금층을 Cu 또는 Ag로 구성하는 것이 바람직하며, Cu로 구성하는 것이 특히 바람직하다.

[0038] 상기 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 Bi-Sb-Te 합금 분말과 도금층 사이에 하나 이상의 중간층을 더 포함하는 것일 수 있다. 이때, 중간층은 상기 도금층을 용이하게 형성하기 위해 형성되는 것일 수 있다.

[0039] 상기 중간층은 Bi-Sb-Te와 도금층의 접착력을 향상시키는 역할을 하는 제 1층, 및 도금의 촉매 역할을 하는 제 2층으로 이루어진 것일 수 있다. 구체적으로, 제 1층을 이루는 물질은 Bi-Sb-Te 분말과 직접 반응하여 제 1층을 형성하며, 상기 제 1층은 이후 제 2층의 형성을 용이하게 하는 효과를 갖는다. 또한, 상기 제 2층은 제 1층상에 형성되며, 이후 반응하는 상기 전도성 금속의 활성화 에너지를 낮춰 도금층 형성을 용이하게 하는 촉매 역할을 한다.

[0040] 상기 제 1층은 Sn으로 이루어진 것일 수 있다. Sn을 사용함으로써, 본 발명에서 제공하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 Bi-Sb-Te와 도금층 간의 접착성을 향상할 수 있다.

[0041] 상기 제 2층은 Pd, Ru, Rh, Os, Ir, Pt, Ag 및 Au 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 백금족 원소 또는 11족에 속하는 전이금속으로 이루어진 것일 수 있다. 이때, Pd, Pt 또는 Au로 형성되는 것이 상기 도금층을 형성하는 촉매로써 바람직하며, Pd로 형성되는 것이 특히 바람직하다. 상기한 원소 중 선택된 금속을 사용함으로써, 도금층을 형성하는데 필요한 활성화 에너지를 효과적으로 낮출 수 있으며, 열전소자의 비저항을 증가시켜 성능지수 향상에 유리하다.

[0042] 상기 Bi-Sb-Te 합금 분말은 Bi를 3 내지 36 중량%, Sb를 16 내지 50 중량% 및 Te를 40 내지 65 중량% 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 Bi-Sb-Te 합금 분말은 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_2$ ($0 < x < 2$) 또는 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0 < x < 2$)의 화학식을 가질 수 있다. 이때, 상기 화학식에서 x 는 1.5 미만인 것이 열전성능을 향상하기에 바람직하며, 1.0 미만인 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 같은 화학식을 갖는 것이 바람직하다.

[0043] 열전재료의 효율은 곧 재료의 열-전기 변환효율과 같으며, 이는 일반적으로 성능지수(figure of merit, ZT)로 평가한다.

[0044] 일반적으로, 열전재료의 성능지수는 하기 계산식 1에 따라 도출한다.

[0045] [계산식 1]

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa_t$$

[0047] 상기 계산식 1에서, ZT는 성능지수, α 는 지벡 계수(Seebeck coefficient), σ 는 비저항(electric conductivity), T는 절대온도(K), κ_t 는 열전도도(thermal conductivity)이다.

[0048] 본 발명에서 제공하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 250 내지 550K의 온도에서 성능지수(ZT)가 0.7 내지 1.3일 수 있다. 이와 같은 결과는 상기 계산식에 따라, 높은 지벡 계수(α), 높은 비저항(σ) 및 낮은 열 전도도(κ_t)를 동시에 가져야 나타날 수 있다. 구체적으로, 본 발명에서 제공하는 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 열전재료로서 지벡 계수(α)가 150 내지 205 $\mu\text{V/K}$ 이며, 비저항이 500 내지 1500 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이며, 열 전도도(κ_t)가 1.1 내지 1.6 $\text{W/m} \cdot \text{K}$ 이다.

[0049] 상기 열 전도도(κ_t)는 하기 계산식 2와 같이 세분화할 수 있다.

- [0050] [계산식 2]
- [0051]
$$\kappa_t = \kappa_e + \kappa_L + \kappa_b$$
- [0052] 상기 계산식 2에서, κ_e 는 전기적 열전도도(Electrical thermal conductivity), κ_L 는 격자 열전도도(Lattice thermal conductivity), κ_b 는 양극성 열전도도(Bipolar thermal conductivity)이다.
- [0053] 본 발명에서 제공하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 250 내지 550K의 온도에서 전기 열전도도(Electrical thermal conductivity, κ_e)가 0.5 내지 0.8W/mK이며, 격자 열전도도(Lattice thermal conductivity, κ_L)가 0.4 내지 1.0W/mK인 것일 수 있다.
- [0054] 본 발명에서 제공하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 도금층을 포함함에 따라 전술한 범위의 열전도도를 가짐으로써, 열전재료의 성능을 감소시키는 원인 중 하나인 양극성 열전도도(Bipolar thermal conductivity, κ_b)를 크게 줄여 열전성능을 향상할 수 있는 특징을 갖는다.
- [0055] 본 발명에서 제공하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 역률(power factor)이 2.0×10^{-3} 내지 $4.5 \times 10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2$ 인 것일 수 있다. 역률은 유효전력과 무효전력의 비로 나타내며, 수치가 1에 가까울수록 유효전력이 높아 열전 성능을 강화할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 측정된 온도 범위 전반에 걸쳐 도금되지 않은 Bi-Sb-Te 합금보다 역률이 높은 것을 도 9에서 확인할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는
- [0059] A) Bi, Sb 및 Te 일정량을 혼합하고 가열하여 용융된 Bi-Sb-Te 합금 용탕을 제조하는 단계;
- [0060] B) 상기 용융된 Bi-Sb-Te 합금 용탕을 Bi-Sb-Te 합금 분말로 제조하는 단계;
- [0061] C) 상기 Bi-Sb-Te 합금 분말 표면에 중간층 및 도금층을 형성하여 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 분말을 제조하는 단계;
- [0062] D) 상기 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 분말을 압축 소결하여 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체로 제조하는 단계;
- [0063] 를 포함하는 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0064] 상기 A 단계에 있어서, Bi-Sb-Te 합금 용탕은 Bi, Sb 및 Te 각 원소의 분말을 직접 혼합하여 제조되거나, Bi_2Te_3 와 같은 합금을 용융하여 혼합함으로써 제조되는 것일 수 있다. 이때 각 원소의 함량은 전술한 바와 동일함에 따라 중복 설명은 생략한다.
- [0065] 상기 B 단계에 있어서, 상기 Bi-Sb-Te 합금 분말은 밀링, 가스 아토마이징, 워터 아토마이징 또는 원심분무법으로 제조되는 것일 수 있다. 이때, 워터 아토마이징 방법을 사용하는 것이 균일한 중간층 형성에 용이하여 바람직하다.
- [0066] 상기 C 단계에 있어서, 상기 중간층 및 도금층은 서로 독립적으로 무전해 도금 또는 화학기상증착으로 형성되는 것일 수 있다. 특히, 무전해 도금으로 형성하는 것이 균일한 층을 얻기에 바람직하다. 이때, 상기 중간층 및 도금층은 전술한 바와 동일한 재료로 형성될 수 있음에 따라 중복 설명은 생략한다.
- [0067] 상기 D 단계에 있어서, 상기 압축 소결 공정은 스파크 플라즈마 소결(Spark plasma sintering), 핫 프레싱(Hot pressing) 또는 열간 정수압 성형(Hot isostatic pressing)일 수 있다.
- [0068] 이때, 압축 소결 공정은 300 내지 500℃의 온도, 20 내지 80MPa의 압력 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 300℃보다 낮은 온도에서는 분말 입자들의 표면에서 소결이 일어나지 않아 소결체의 강도가 낮아 형태를 유지하기 힘들며, 500℃보다 높은 온도에서는 용융 후 재결정 현상으로 입자가 성장하여 소결체의 입자가 균일하지 않고 미세하지 않아 물성이 좋지 않을 수 있다.

- [0069] 상기 압축 소결 공정은 10 내지 1800초 동안 진행되는 것일 수 있다.
- [0071] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0072] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0073] **[제조예 1]**
- [0074] Bi, Sb 및 Te 일정량을 혼합하고 가열하여 용융된 Bi-Sb-Te 합금 용탕을 제조하였다. 상기 용융된 Bi-Sb-Te 합금 용탕을 워터 아토파이징 방법으로 입자의 크기가 200 μ m 이하인 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 합금 분말로 제조하였다.
- [0075] **[제조예 2]**
- [0076] 35wt% 농도의 HCl 12ml 및 SnCl₂ 3g에 증류수를 추가하여 혼합함으로써 300ml의 반응 용액을 제조하였다.
- [0077] **[제조예 3]**
- [0078] 35wt% 농도의 HCl 6ml 및 PdCl₂ 0.3g에 증류수를 추가하여 혼합함으로써 300ml의 활성 용액을 제조하였다.
- [0079] **[제조예 4]**
- [0080] NaKC₄H₄O₆ 50g, CuSO₄ · 5H₂O, NaOH 4g 및 포르말린(37wt% 폴알데하이드 용액) 15ml에 증류수를 추가하여 혼합함으로써 1L의 도금 용액을 제조하였다.
- [0081] **[실시예 1]**
- [0082] 반응기에 제조예 1의 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 합금 분말을 제조예 2의 반응 용액에 침적하였다. 이후 초음파를 인가하여 교반하며 7분 동안 반응시켜 Bi-Sb-Te 합금 분말 상에 제 1층을 형성하였다.
- [0083] 상기 반응기로부터 반응 용액을 제거한 다음, 제 1층이 형성된 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 합금 분말을 제조예 3의 활성 용액에 침적하였다. 이후 초음파를 인가하여 교반하며 7분 동안 반응시켜 제 1층 상에 제 2층을 형성하였다.
- [0084] 상기 반응기로부터 활성 용액을 제거한 다음, 제 2층이 형성된 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 합금 분말을 제조예 4의 도금 용액에 침적하였다. 이후 35℃의 온도에서 초음파를 인가하여 교반하며 1시간 동안 반응시켜 도금층을 형성하였다.
- [0085] 상기 반응기로부터 도금층이 형성된 계층 구조 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 합금 분말을 분리한 다음, 온도를 400℃로 유지하며 40MPa의 압력에서 10분 동안 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering)을 진행하여 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체를 제조하였다.
- [0086] **[비교예 1]**
- [0087] 제조예 1의 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 합금 분말을 온도를 400℃로 유지하며 40MPa의 압력에서 10분 동안 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering)을 진행하였다.
- [0088] **[특성 평가 방법]**
- [0089] A. 합금 표면 분석
- [0090] 제조된 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 표면 성분 분석을 위해 XPS 분석을 진행하였다. 또한, 제조된 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 표면 형태를 분석하기 위해 SEM 사진을 촬영한 다음, EDX를 이용하여 표면의 원소 분포를 시각적으로 나타낸 사진을 촬영하였다. XPS 측정 결과를 도 2 및 3에, SEM-EDX 결과를 도 4 및 5에 나타내었다.
- [0091] B. 합금 구조 분석

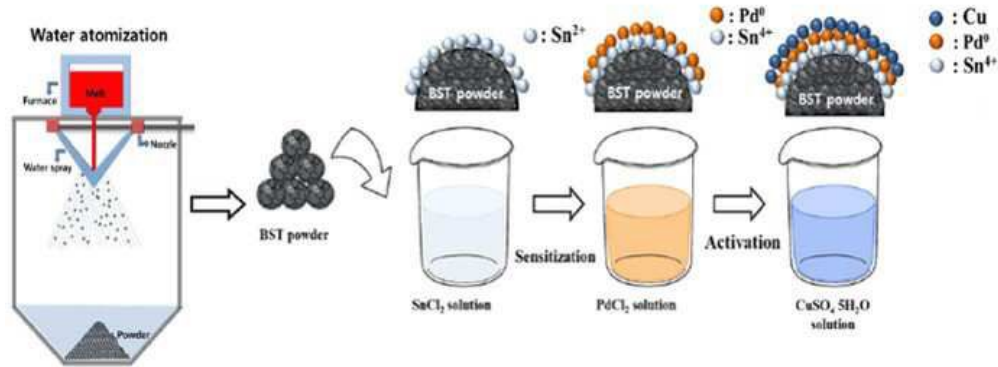
- [0092] 제조된 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 구조 분석을 위해 XRD 분석을 진행하여, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0093] C. 화학적 물성 측정
- [0094] 제조된 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체의 지백 계수를 측정하여 도 8에 나타내었다. 또한, 열전도성을 측정하기 위하여 DSC를 이용하여 비열 용량(specific heat)을 측정하였다. 측정된 비열 용량으로부터 열전도도, 전기 열전도도 및 격자 열전도도를 계산하여 도 9 내지 12에 나타내었다. 또한, 성능 지수를 계산하여 도 13에 나타내었다.
- [0095] 도 2 및 도 3에서 확인할 수 있듯이, XPS 데이터상에 Sn, Pd 및 Cu의 피크가 확인되었다. 495eV에서 SnO₂의 3d_{3/2} 스핀-궤도 결합의 피크가 나타났으며, 486eV에서 SnO₂의 3d_{5/2} 스핀-궤도 결합의 피크가 나타나, Sn으로 이루어진 제 1층이 잘 형성된 것을 알 수 있다. 또한, 341eV에서 Pd의 3d_{3/2} 스핀-궤도 결합의 피크가 나타났으며, 336eV에서 PdO의 3d_{5/2} 스핀-궤도 결합의 피크가 나타나, Pd로 이루어진 제 2층이 잘 형성된 것을 알 수 있다. 마찬가지로, 953eV에서 CuO의 2p_{1/2} 스핀 궤도 결합의 피크가 나타났으며, 933eV에서 CuO의 2p_{3/2} 스핀-궤도 결합의 피크가 나타나, Cu로 이루어진 도금층이 잘 형성된 것을 알 수 있다.
- [0096] 도 5에서 Sn, Pd 및 Cu로 이루어진 중간층 및 도금층이 존재하는 것을 시각적으로 확인할 수 있다. 이와 다르게, 도 4에서는 Bi, Sb 및 Te 세 원소만 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- [0097] 도 6에서 XRD 분석을 통해, Bi-Sb-Te 표면에 형성된 중간층 및 도금층은 매우 얇게 도금되어 결정구조에 영향을 전혀 미치지 않았음을 알 수 있다.
- [0098] 도 7로부터 실시예 1의 비저항이 300~500K의 온도구간에서 항상 비교예 1보다 뛰어난 것을 알 수 있다. 즉, 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금 소결체는 중간층 및 코팅층을 포함함으로써 비저항을 향상하며, 이는 지백 효과에 의한 열전발전 및 펠티에 효과에 의한 열전냉각 효과를 향상하는 효과가 있다.
- [0099] 도 8에서 온도에 따른 지백 계수의 변화를 관찰할 수 있다. 비교예 1의 경우 온도 상승에 따라 350K까지 지백 계수의 증가가 관찰되었으나, 실시예 1의 경우 온도 상승에 따라 450K까지 지백 계수의 증가가 관찰되었다. 이때, 실시예 1이 더 넓은 온도 범위에서 지백 계수와 온도의 선형적 증가 경향을 보여, 실시예 1이 더 좋은 열전 성능을 발휘한다고 할 수 있다.
- [0100] 도 9를 통해, 300~500K의 온도 구간에서 실시예 1의 역률이 비교예 1보다 큰 것을 알 수 있다. 역률은 유효전력과 무효전력의 비로 나타내는, 전력을 사용하는 효율에 관한 것이므로, 실시예 1을 포함하는 소자가 우수한 효율을 나타낼 것을 예상할 수 있다.
- [0101] 도 10에서, 400K 이상의 고온에서 실시예 1의 열 전도도가 더 낮은 경향을 확인할 수 있다. 이는 높은 온도에서 실시예 1의 열전성능이 더 뛰어나다는 것을 나타낸다.
- [0102] 도 11을 통해, 300~500K의 온도 구간에서 실시예 1의 전기 열전도도가 항상 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0103] 다음으로, 도 12를 통해, 300~500K의 온도 구간에서 실시예 1의 격자 열전도도가 감소한 것을 확인할 수 있다. 전술한 전기 열전도도와 격자 열전도도의 합과 총 열전도도의 크기를 비교하였을 때, 실시예 1의 양극성 열전도도가 큰 폭으로 감소한 것을 확인할 수 있었다. 양극성 열전도도는 전술한 바와 같이, 열전소자의 성능을 감소시키는 주요 원인 중 하나이다.
- [0104] 마지막으로, 도 13으로부터 300~500K의 온도 구간에서 실시예 1의 성능지수가 매우 큰 폭으로 증가한 것을 알 수 있다.
- [0105] 이와 같이, 열전성능을 발휘하는 데 있어 중요한 지표들이 실시예 1에서 좋은 결과를 보이는 것을 알 수 있다. 즉, 상기 일 실시예에 따라 계층 구조 Bi-Sb-Te 합금이 본 발명에서 제공하는 중간층 및 도금층을 포함함으로써 더 좋은 열전성능을 보일 것을 예측할 수 있다.
- [0107] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0108]

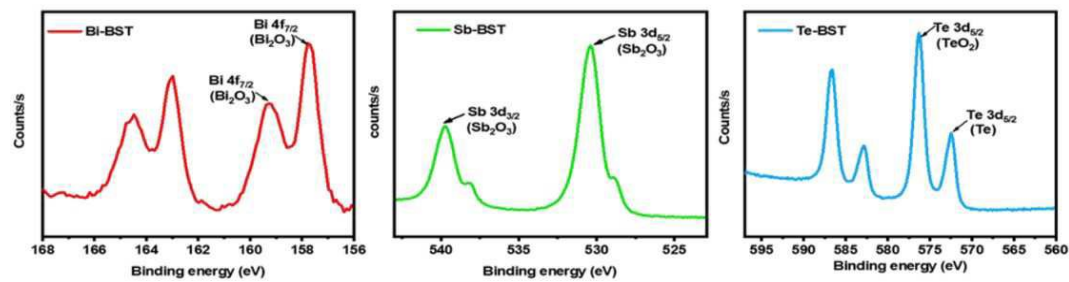
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

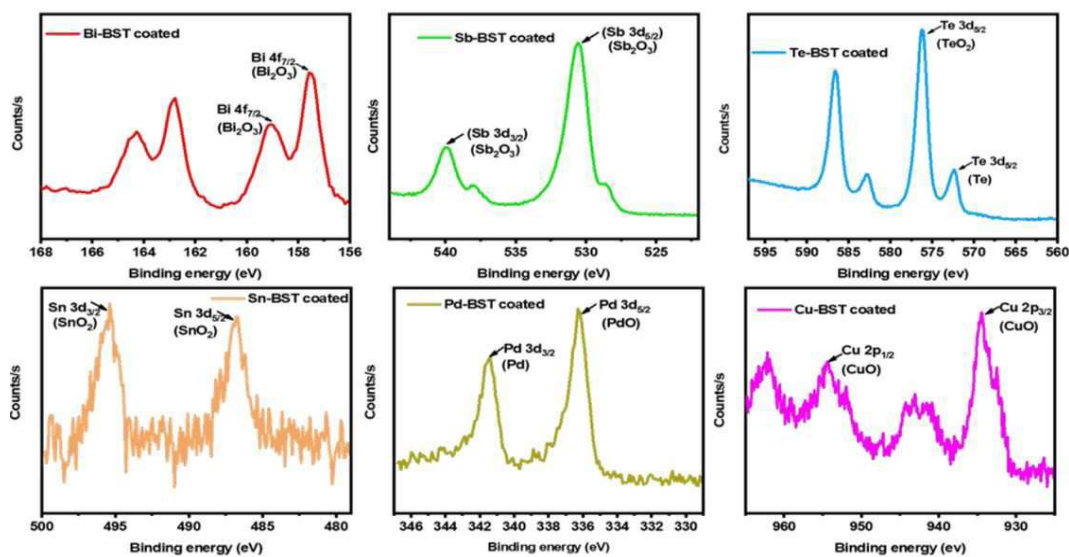
도면1



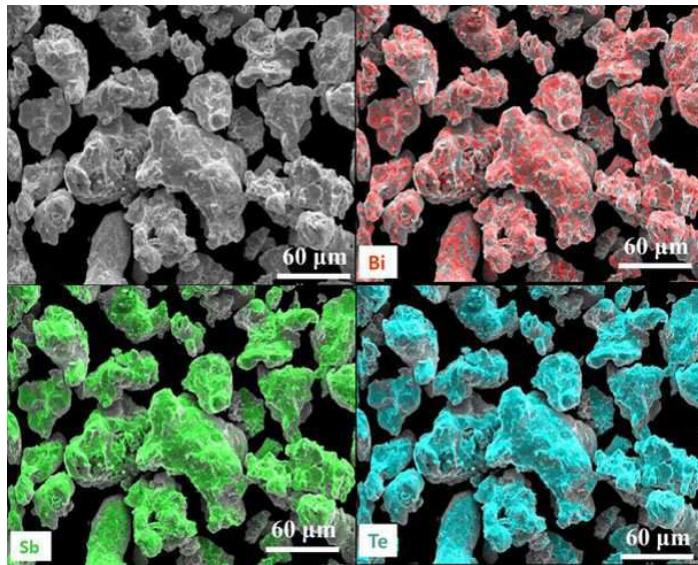
도면2



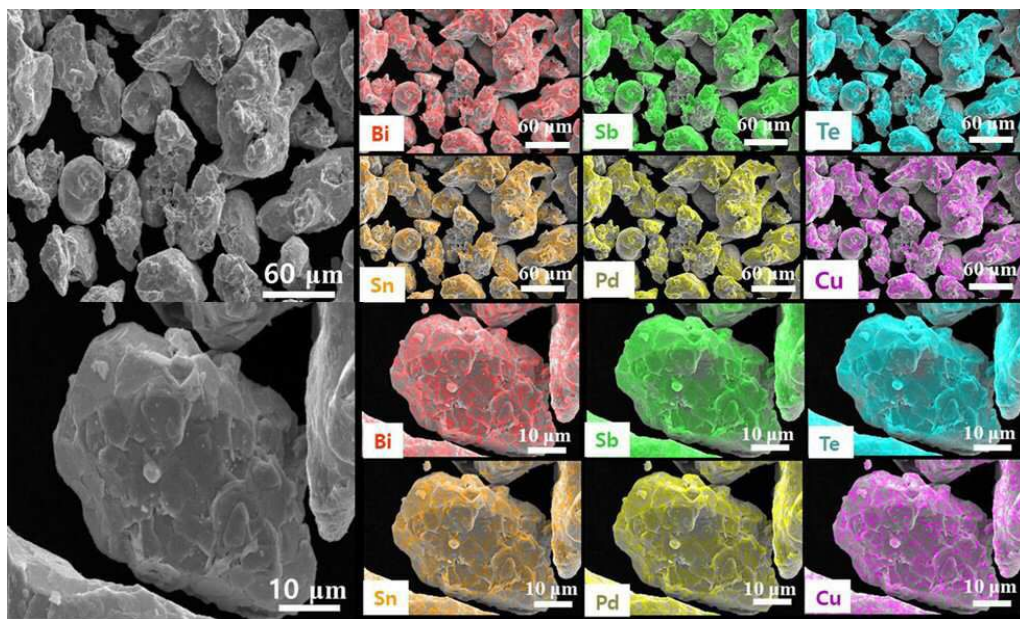
도면3



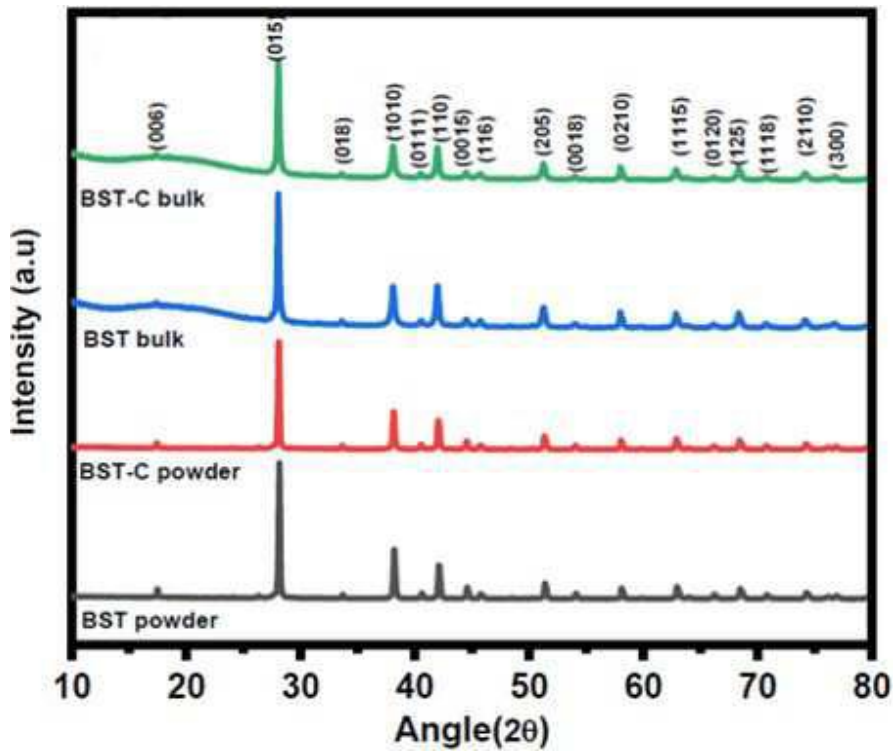
도면4



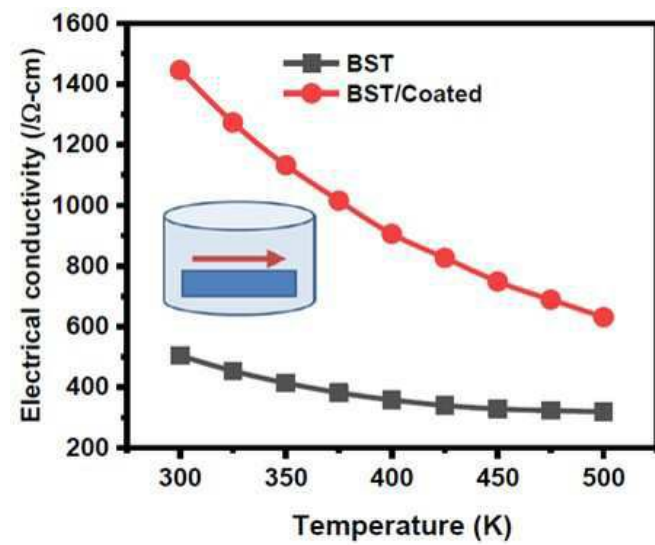
도면5



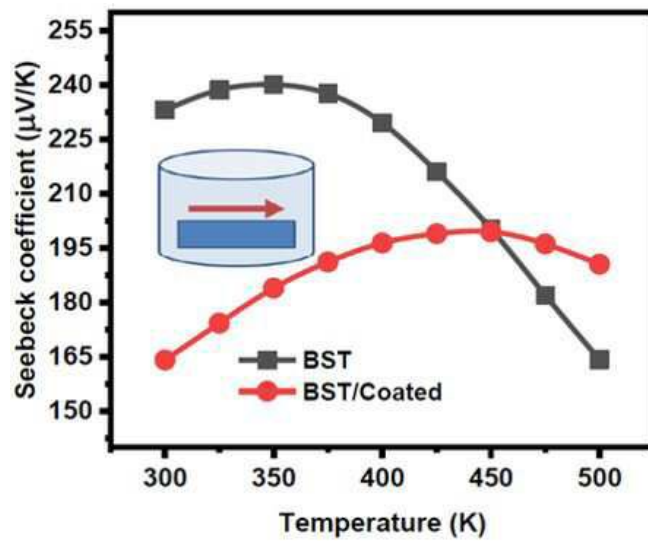
도면6



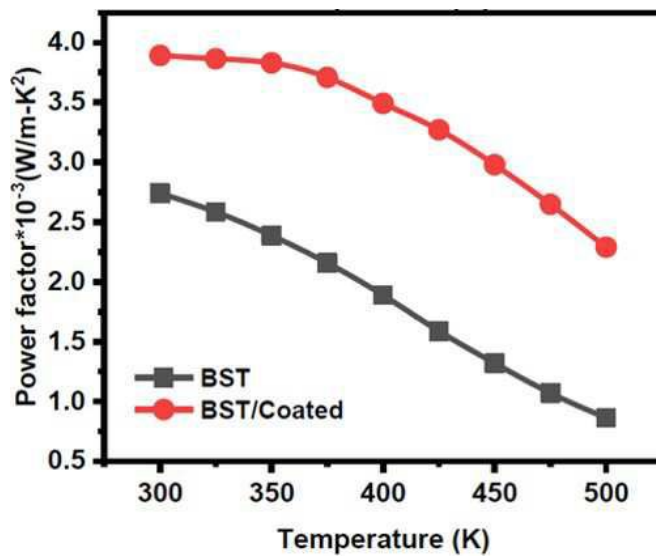
도면7



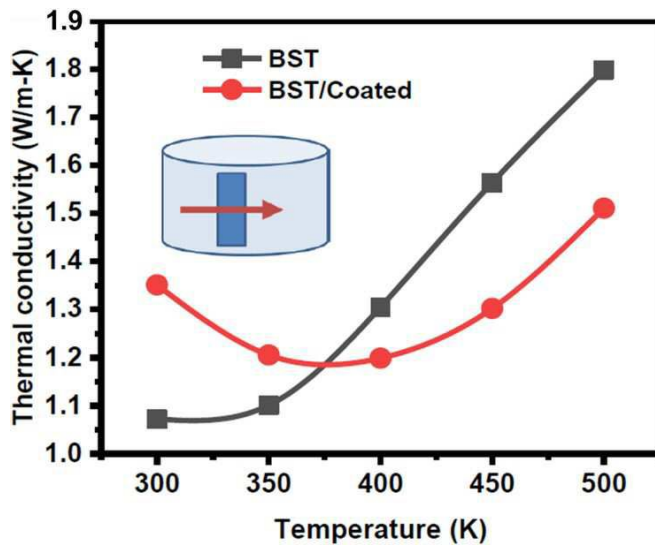
도면8



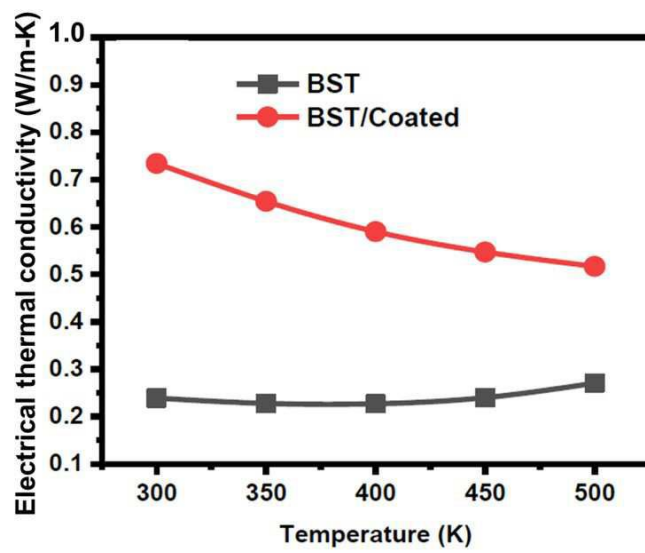
도면9



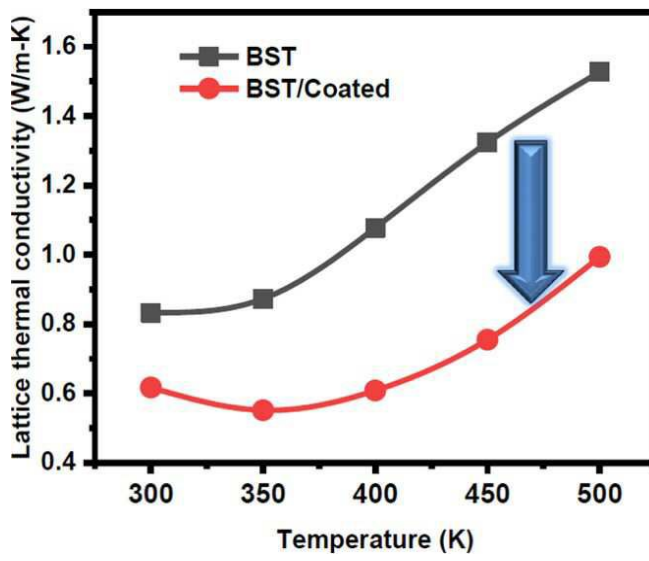
도면10



도면11



도면12



도면13

