



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0134001
(43) 공개일자 2018년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 19/04 (2006.01) C01B 32/182 (2017.01)
H01L 35/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 19/04 (2013.01)
C01B 32/182 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2017-0071292
(22) 출원일자 2017년06월08일
심사청구일자 2017년06월08일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
(72) 발명자
임영수
부산광역시 해운대구 좌동순환로99번길 22, 107동
1301호 (좌동, 경남아너스빌아파트)
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

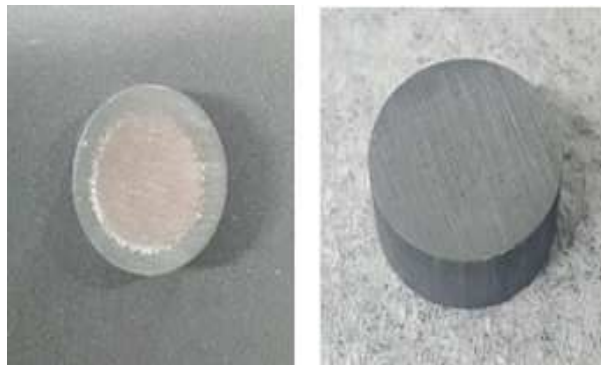
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체, 이의 제조 방법 및 열전소재

(57) 요약

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체, 이의 제조 방법 및 열전 소재에서, 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체는 다수의 셀렌화구리계 결정립들과, 상기 결정립들의 결정립계에 배치된 그래핀으로 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/16 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711037240

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원

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

재

기 여 율 1/1

주관기관 부경대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

다수의 셀렌화구리계 결정립들과, 상기 결정립들의 결정립계에 배치된 그래핀으로 이루어진,
셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

방전가압소결 조건에서 소결되어 형성되어, 그래핀 미포함 셀레늄구리계 물질에 비해 그래핀의 효과에 의해서
구리가 미석출된 것을 특징으로 하는,

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 방전가압 소결 조건은 $10 \text{ A/cm}^2 \sim 1000 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 전류밀도로 전류를 분말에 흘려주는 것

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

800K 이상의 온도 조건에서 구리의 이동이 억제되어, 온도의 변화에 따른 제백계수의 불연속 변화가 없는 것을
특징으로 하는,

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

셀렌화구리계 결정립들 각각에서의 구리와 셀레늄의 원자 조성비는 1.8:1 내지 2.2:1인 것을 특징으로 하는,

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

동일한 셀레늄과 구리의 원자 조성비를 갖는 그래핀 미포함 셀레늄구리계 분말에 비해, 높은 제백 계수를 갖고
낮은 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는,

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체.

청구항 7

셀렌화구리계 분말과 그래핀 소스를 혼합하여 셀렌화구리계 분말의 표면에 그래핀 소스가 코팅된 코팅 분말을 제조하는 단계; 및

상기 코팅 분말에 대해서 플라즈마 소결을 수행하여, 다수의 셀렌화구리계 결정립들과 상기 결정립들의 결정립계에 배치된 그래핀으로 이루어진 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 형성하는 단계를 포함하는,

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

그래핀의 효과에 의해서 플라즈마 소결 공정에서 상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체에서 구리가 미석출되는 것을 특징으로 하는,

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 그래핀 소스는 산화그래핀이고,

상기 코팅 분말을 제조한 후, 환원제를 첨가하여 상기 코팅 분말의 그래핀 소스인 산화그래핀을 환원시키는 단계를 더 포함하고,

플라즈마 소결은 표면에 산화그래핀이 코팅된 코팅 분말에 대해서 수행하는 것을 특징으로 하는,

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

플라즈마 소결은 방전가압소결 조건에서 상기 코팅 분말에 대해서 수행하는 것을 특징으로 하는,

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 셀렌화구리계 분말에서 구리와 셀레늄의 원자 조성비는 1.8:1 내지 2.2:1인 것을 특징으로 하는,

셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 제조 방법.

청구항 12

다수의 셀렌화구리계 결정립들과, 상기 결정립들의 결정립계에 배치된 그래핀으로 이루어진 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 포함하는,

열전 소재.

청구항 13

제12항에 있어서,

800 K 이상의 온도에서 결정립들 사이에서 구리의 이동이 없이 구리가 미석출되고, 온도의 변화에 따른 제백 계수의 불연속 변화가 없는 것을 특징으로 하는,

열전 소재.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체와 동일한 구리와 셀레늄의 원자 조성비를 갖는 그래핀 미포함 셀레늄 구리계 분말에 비해, 높은 제백 계수를 갖고 낮은 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는,

열전 소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체, 이의 제조 방법 및 열전소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 열전특성이 안정화된 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체, 이의 제조 방법 및 열전소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 저가의 풍부한 원소인 구리(Cu)와 셀레늄(Se)을 구성원소로 하는 셀렌화구리(Cu_2Se)는 1960년대에 3M사에서 열전소재로 개발되었으며, 최근 들어 우수한 열전성능이 다시 부각되면서 각광을 받고 있다.

[0003] Cu_2Se 는 약 400 K 이하의 온도에서는 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 상을 가지며 Cu의 이동에 의한 전기전도는 나타나지 않으나, 약 400 K 이상의 온도에서는 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 상을 가지며 면심입방구조의 Se 부격자(sublattice) 내에 존재하는 Cu가 액체와 유사한 거동(liquid-like behavior)을 하면서 Cu에 의한 이온전도가 매우 커지게 된다고 알려져 있다(Nature Materials 11, 422-425, 2012). 이로 인하여, 작동 중에 Cu의 이동이 매우 심각하게 발생하는데, Cu_2Se 표면에 Cu가 석출되기도 한다. 이러한 Cu_2Se 표면에 Cu가 석출되는 현상은 Cu_2Se 를 열전소재로 활용하는데 가장 큰 기술적 한계로 여겨지고 있는 실정이다(Energy Storage Materials, 3, 85-97, 2016). 특히 NASA에서는 Cu_2Se 를 우주탐사선용 열전소재로 활용하는 연구를 1960~70년대에 수행하였으나, Cu의 이동을 억제하지 못하여 실패로 돌아간 사실이 잘 알려져 있다(Journal of Electronic Materials, 7, 2014-2019, 2013).

[0004] 한편, 그래핀(graphene)은 전기전도도가 매우 좋은 신소재로서, 다양한 분야에 널리 이용되고 있는데 일반적으로 그래핀 그 자체를 전극으로 이용하거나, 전기전도도를 향상시키기 위해 이종 물질과 복합화 하는데 이용되고 있을 뿐이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 셀렌화구리계 화합물을 제조하는 공정 중에서 또는 고온에서 사용하여도 구리가 이동되지 않아 셀렌화구리에서 구리가 석출되지 않는 안정한 구조를 갖는 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 포함하는 열전 소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 목적을 위한 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체는 다수의 셀렌화구리계 결정립들과, 상기 결정립들의 결정립계에 배치된 그래핀으로 이루어진다.
- [0009] 일 실시예에서, 상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체는 그래핀 미포함 셀레늄구리계 물질에 비해 그래핀의 효과에 의해서 방전 가압 소결 조건에서 소결되어 형성되고 구리가 미식출된다. 이때, 상기 방전가압 소결 조건은 $10 \text{ A/cm}^2 \sim 1000 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 전류밀도로 전류를 분말에 흘려주는 것일 수 있다.
- [0010] 일 실시예에서, 상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체는 방전가압소결 조건에서 소결되어 형성되어, 그래핀 미포함 셀레늄구리계 물질에 비해 그래핀의 효과에 의해서 구리가 미식출된다. 이때, 상기 방전가압 소결 조건은 $10 \text{ A/cm}^2 \sim 1000 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 전류밀도로 전류를 분말에 흘려주는 것일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에서, 상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체는 800K 이상의 온도 조건에서 구리의 이동이 억제되어, 온도의 변화에 따른 제백 계수의 불연속 변화가 없다.
- [0012] 일 실시예에서, 셀렌화구리계 결정립들 각각에서의 구리와 셀레늄의 원자 조성비는 1.8:1 내지 2.2:1일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에서, 상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체는 동일한 구리와 셀레늄의 원자 조성비를 갖는 그래핀 미포함 셀레늄구리계 분말에 비해, 높은 제백 계수를 갖고 낮은 열전도도를 갖는다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적을 위한 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 제조 방법은 셀렌화구리계 분말과 그래핀 소스를 혼합하여 셀렌화구리계 분말의 표면에 그래핀 소스가 코팅된 코팅 분말을 제조하는 단계; 및 상기 코팅 분말에 대해서 플라즈마 소결을 수행하여, 다수의 셀렌화구리계 결정립들과 상기 결정립들의 결정립계에 배치된 그래핀으로 이루어진 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0015] 일 실시예에서, 그래핀의 효과에 의해서 플라즈마 소결 공정에서 상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체에서 구리가 미식출된다.
- [0016] 일 실시예에서, 상기 그래핀 소스는 산화그래핀이고, 상기 제조 방법은 상기 코팅 분말을 제조한 후, 환원제를 첨가하여 상기 코팅 분말의 그래핀 소스인 산화그래핀을 환원시키는 단계를 더 포함하고, 플라즈마 소결은 표면에 산화그래핀이 코팅된 코팅 분말에 대해서 수행할 수 있다.
- [0017] 일 실시예에서, 플라즈마 소결은 방전가압소결 조건에서 상기 코팅 분말에 대해서 수행할 수 있다.
- [0018] 일 실시예에서, 상기 셀렌화구리계 분말에서 구리와 셀레늄의 원자 조성비는 1.8:1 내지 2.2:1일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 목적을 위한 열전소재는 다수의 셀렌화구리계 결정립들과, 상기 결정립들의 결정립계에 배치된 그래핀으로 이루어진 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 포함한다.
- [0020] 일 실시예에서, 상기 열전 소재는 800 K 이상의 온도에서 결정립들 사이에서 구리의 이동이 없이 구리가 미식출되고, 온도의 변화에 따른 제백 계수의 불연속 변화가 없다.
- [0021] 일 실시예에서, 상기 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체와 동일한 셀레늄과 구리의 원자 조성비를 갖는 그래핀 미포함 셀레늄구리계 분말에 비해, 높은 제백 계수를 갖고 낮은 열전도도를 갖는다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체, 이의 제조 방법 및 열전소재에 따르면, 그래핀이 셀렌화구리계 결정립들의 결정립계에 배치되어 셀렌화구리계 화합물을 제조하는 공정 중에서 또는 800K 이상의 고온에서 사용하여도 구리가 석출되는 것을 방지할 수 있다.
- [0023] 방전 플라즈마 소결에서는 통상 $10 \text{ A/cm}^2 \sim 1000 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 전류밀도로 전류를 분말에 흘려주어 소결을 유도하는데, 통상의 셀렌화구리계 분말은 높은 전류로 인하여 소결 시에 구리가 이동을 하여 불균일한 소결체를 얻게 되지만, 그래핀으로 복합화한 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 제조하는 공정에서는 안정적인 소결체를 제조할 수 있다. 따라서 그래핀의 내투과성에 의해 기존의 셀렌화구리계 열전소재의 가장 큰 문제점인 소재의 불안정성을 높은 전류밀도 하에서도 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 제공함으로써 해결할 수 있다.
- [0024] 이에 따라, 기존의 셀렌화구리계 열전소재의 가장 큰 문제점인 소재의 불안정성을 높은 온도에서도 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 통해 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 본 발명에 의해 제조된 셀렌화구리계-그래핀 다

결정 복합체는 그래핀의 함량에 따라 전하농도를 제어함으로써 열전성능지수의 향상 역시 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 샘플 1-a의 사진이고, 도 2는 비교샘플 1-a의 사진이다.
- 도 3 내지 도 7은 본 발명에 따른 샘플 1-a 내지 1-c와 비교샘플 1-c 각각의 특성 평가 결과를 나타낸 도면들이다.
- 도 8 내지 도 10은 본 발명에 따른 샘플 1-c, 2-a 및 2-b와 비교샘플 1-c 각각의 특성 평가 결과를 나타낸 도면들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 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.
- [0027] 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.
- [0028] 이하, 본 발명에서 "구리의 미석출"이라 함은 구리 석출물의 완전한 부존재만을 의미하는 것이 아니고, 극소량의 석출은 포함할 수 있는 의미이되, 극소량의 석출에 의해서는 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 열전소재로서의 특성이 저하되거나 변질되지 않으며, 극소량의 구리가 석출되는 경우에도 동일한 셀레늄과 구리의 원자 조성비를 갖는 그래핀 미포함 셀레늄구리계 분말에 비해서는 높은 제백 계수를 갖고 낮은 열전도도를 갖는 특성을 갖는 것을 의미한다.
- [0029] 본 발명에 따른 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체는 다수의 셀렌화구리계(Cu_2Se -based) 결정립들과, 상기 결정립들의 결정립계에 배치된 그래핀(graphene)으로 이루어진다. 이때, "셀렌화구리계"에서는 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 제조하기 위해서 이용한 셀렌화구리 분말에서의 구리와 셀레늄 원자 조성비는 2:1인 것뿐만 아니라 1.8:1 내지 2.2:1의 범위 내에 포함되는 것까지 모두 포함하는 의미이다.
- [0030] 셀렌화구리계 결정립들은 각각이 단결정을 이루는 결정 집합체를 의미하고, 이들 셀렌화구리계 결정립들 다수개가 집합체를 이룸으로써 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 구성할 수 있다.
- [0031] 이때, 셀렌화구리계 결정립들 사이의 계면인 결정립계에 그래핀이 배치된다. 이때의 그래핀은 순수 그래핀뿐만 아니라 원래는 산화그래핀이지만 제조공정에서 환원된 형태의 환원된 산화그래핀(rGO)일 수 있다.
- [0032] 그래핀은 수소원자도 투과하지 못할 정도로 내투과성이 매우 우수한 물질로, 그래핀에 액체를 담고서 진공 중에서 안정하게 전자현미경 관찰이 가능할 정도의 우수한 물질에 대한 내투과성이 높은 특성을 갖는다. 이와 같은 그래핀이 결정립계에 배치되기 때문에 셀렌화구리계 결정립에서 구리가 다른 결정립으로 이동되는 것을 억제할 수 있다. 많은 구리가 이동함에 따라 과량의 구리가 이동한 영역에서는 구리가 석출되게 되는데 이러한 구리의 석출은 셀렌화구리계 화합물 그 자체의 열전소재로서의 특성이 저하되고 열전소재로서의 특성을 잃게 한다. 하지만, 본 발명에서는 결정립계에 그래핀이 배치된 구조로 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 제공함으로써 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 제조 공정에서 $10 \text{ A/cm}^2 \sim 1000 \text{ A/cm}^2$ 의 높은 전류밀도로 전류를 분말에 흘려주어 소결을 유도하더라도 구리가 일 결정립에서 다른 결정립으로 이동하는 것이 억제된다.
- [0033] 따라서, 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 열전 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있고, 오히려 더 향상된 열전 특성을 갖게 된다. 즉, 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 경우 그래핀을 복합화하지 않은 경우에 비해서 낮은 열전도도를 갖게 하고 높은 제백 계수를 갖게 함으로써 전체적인 열전성능지수가 높아질 수 있다.
- [0034] 상기에서 설명한 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 제조하는 일 방법은, 셀렌화구리계 분말과 산화그래핀(graphene oxide, GO)을 분산용매에서 혼합 및 분산시켜 GO가 셀렌화구리계 입자 표면에 코팅되도록 한다. 이어

서, 상기 분산용매의 혼합물에 환원제를 첨가하여 GO를 환원시키고, 상기 액상 혼합물에 액체와 입자를 분리하여 rGO가 코팅된 셀렌화구리계 분말을 얻는다. rGO가 코팅된 셀렌화구리계 분말을 소결함으로써 결정화시키고, 이에 따라 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체가 제조된다.

[0035] 일 실시예에서, 셀렌화구리계 분말은 구리 및 셀레늄의 조성비가 조절된 Cu_{2-x}Se (x의 범위는 -0.2 내지 0.2) 뿐만 아니라, 이종원소의 도핑이 된 셀렌화구리계 화합물을 포함하는 것으로, 분말을 구성하는 입자의 크기가 1 nm 내지 1,000 μm 인 것을 통칭하는 의미이다.

[0036] 상기 분산용매는 물, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸 술폰사이드, 클로로포름, 디클로메탄, 에탄올, 메탄올, 헥산, 헵탄, 에틸아세테이트, 카본디설파이드, 벤젠, 톨루엔, 디클로로벤젠, 사염화탄소, 아세톤, 테트라히드로푸란, 아세트산, 포름산 등을 이용할 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2 이상이 조합되어 이용될 수 있다. 예를 들어, 분산용매의 분산성을 높이기 위해 디메틸포름아마이드를 사용할 수 있다. 상기 분산용매에 셀렌화구리계 분말과 GO를 넣고 혼합하는 단계에서는, 이들의 분산 효율을 높이기 위해서 초음파 처리를 통해서 수행할 수 있다.

[0037] 이때 혼합하는 GO의 함량이 지나치게 많은 경우에는 최종적으로 생성되는 복합체의 심각한 밀도 저하로 인해 전기적 특성에서 손해를 보기 때문에, 셀렌화구리계 분말과 GO의 중량비는 92:8 내지 99.9:0.01이도록 혼합되는 것이 바람직하다.

[0038] GO의 화학적 환원을 위해서 이용하는 환원제의 예로서는, 히드라진 또는 히드라진 유도체를 들 수 있다.

[0039] 상기 복합체를 제조하는 방법에서, rGO가 형성된 후에, 복합체의 구조적 안정화를 위해서 반응이 이루어진 결과물을 에이징(aging) 시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0040] 상기 액체와 입자의 분리는 다양한 방법을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 원심분리방법에 의할 수 있다.

[0041] 분리하여 얻은 rGO가 코팅된 셀렌화구리계 분말을 소결하기 전에 이를 건조시키는 공정을 더 수행할 수 있으며, 이의 소결은 다양한 소결 방법을 이용하여 수행할 수 있다. 예를 들어, rGO로 코팅된 셀렌화구리계 분말의 소결 공정은 진공 분위기에서 400 내지 700℃의 온도로 30 내지 100MPa의 압력을 가하여 1~60분 동안 방전 플라즈마 소결시킴으로써 수행할 수 있다. 이때, 소결 공정에서의 열처리에서 이미 화학적으로 환원된 것으로 볼 수 있는 rGO가 추가적으로 열적으로 환원되어 전기적으로 그래핀과 매우 유사하게 변환될 수 있다.

[0042] 상기에서 설명한 공정을 통해서 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체를 용이하게 제조할 수 있으며, 특히, 이러한 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체의 제조 공정 중에서 소결 공정에서 그래핀이 없는 경우에는 셀렌화구리계 분말들의 소결 공정에서 구리의 이동으로 인해서 구리가 석출되는 문제가 있으나, 본 발명에 따르면 그래핀을 이용하기 때문에 구리가 석출되지 않고, 최종적으로 제조된 셀렌화구리계-그래핀 다결정 복합체는 안정적이고 열전 특성을 향상시킬 수 있다.

[0043] 이하에서는, 구체적인 제조예 및 이를 통해서 제조된 샘플들의 특성 평가를 통해서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0044] 샘플 1-a 내지 1-c의 제조

[0045] 구리의 함량이 조절된 Cu_2Se 계 분말과 그래핀 산화물(GO)을 디메틸포름아미드 200 mL에 분산시킨 후 5분간 교반한 후 하이드라진 1수화물을 첨가하여 히팅 맨틀에서 80℃에서 1시간 동안 반응시킴으로써 GO를 화학적 환원시켰다. 즉, GO를 이용하여 환원된 그래핀 산화물(rGO)로 만들었다. 이때, Cu_2Se 계 분말의 조성은 $\text{Cu}_{2.05}\text{Se}$, $\text{Cu}_{2.025}\text{Se}$ 및 $\text{Cu}_{2.0}\text{Se}$ 와 같이 조절하였으며, GO의 양은 0.1 wt%로 고정하였다. 반응이 끝난 용액은 구조 안정화를 위해 상온에서 24시간 동안 에이징 시킨 후 10,000 rpm에서 10분간 원심 분리시켜준 후 40℃에서 24시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜 최종적으로 Cu_2Se 계-rGO 복합 분말을 얻는다.

[0046] 합성된 Cu_2Se 계-rGO 복합 분말을 방전 플라즈마 소결법으로 소결하여 Cu_2Se 계-그래핀 다결정 복합체(샘플 1-a(2.05), 샘플 1-b(2.025), 샘플 1-c(2.0))를 합성하였다. 이때, 소결 공정은 고온과 진공 분위기 하에서 분당 100℃의 승온 속도로 550℃에서 소결을 진행하였다. 소결 시간과 소결 압력은 각각 3분과 50 MPa로 설정하였다. 제작된 샘플 1-a(2.05)의 사진을 촬영하였고, 그 결과를 도 1에 나타낸다.

[0047] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 샘플 1-a의 사진이다.

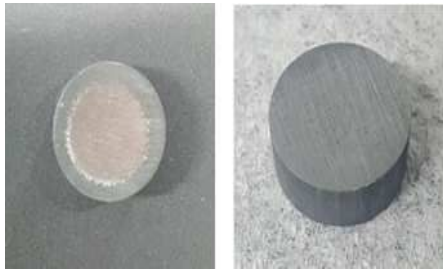
- [0048] 도 1을 참조하면, 구리가 과량으로 함유된 $\text{Cu}_{2.05}\text{Se}$ 분말에 그래핀을 코팅하여 방전 플라즈마 소결한 경우(샘플 1-a)에도 결정립계에 존재하는 그래핀에 의하여 구리의 이동이 억제되어 균일한 소결체의 제작이 가능함을 확인할 수 있다.
- [0049] 통상의 Cu_2Se 계 열전소재는 10 A/cm^2 정도의 전류밀도가 존재하더라도 이러한 전류에 장시간 노출 시 구리의 이동이 발생할 수 있는 것으로 알려져 있다(*Energy Storage Materials*, 3, 85-97, 2016). 특히, 방전 플라즈마 소결 시에는 통상 $100 \sim 1000 \text{ A/cm}^2$ 정도의 전류밀도에 소재가 노출되므로 방전 플라즈마 소결법을 통하여 소결체를 제작할 경우 구리의 이동현상이 매우 심각한 문제가 있다. 하지만, 본 발명에 따른 샘플 1-a의 경우에는 그래핀과의 복합화를 통해서 구리가 석출되지 않음을 확인할 수 있다.
- [0050] **비교샘플 1-a 내지 1-c의 제조**
- [0051] 샘플 1-a 내지 1-c와의 대조군으로서 구리 농도가 $\text{Cu}_{2.05}\text{Se}$, $\text{Cu}_{2.025}\text{Se}$ 및 $\text{Cu}_{2.0}\text{Se}$ 와 같이 조절된 Cu_2Se 계 분말을 준비한 후, 그래핀과 복합화하지 않고, 샘플 1-a 내지 1-c의 제조와 실질적으로 동일한 조건에서 소결을 수행하여 비교샘플 1-a 내지 1-c를 준비하였다(비교샘플 1-a(2.05), 비교샘플 1-b(2.025), 비교샘플 1-c(2.0)). 제작된 비교샘플 1-a의 사진을 촬영하였고, 그 결과를 도 2에 나타낸다.
- [0052] 도 2는 비교샘플 1-a의 사진이다.
- [0053] 도 2를 도 1과 함께 참조하면, 그래핀이 없는 경우에도 소결체는 제조되지만, 과량의 구리에 의해서 방전 플라즈마 소결 공정에서 흐르는 높은 전류로 인해 표면에 구리가 석출된 것을 육안으로 확인할 수 있다. 따라서, 도 1의 결과와 비교할 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플 1-a가 비교샘플 1-a에 비해 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0054] **특성평가 1: 전기전도도**
- [0055] 샘플 1-a 내지 1-c와, 비교샘플 1-c 각각에 대해서 전기전도도를 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.
- [0056] 도 3은 본 발명에 따른 샘플 1-a 내지 1-c와 비교샘플 1-c 각각의 전기전도도 특성 평가 결과를 나타낸 도면이다.
- [0057] 도 3을 참조하면, 그래핀이 없이 소결한 비교샘플 1-c와 샘플 1-a 내지 1-c의 전기전도도에서, 측정된 온도가 높아질수록 상대적으로 전기전도도가 낮아지고, 동일한 온도에서는 샘플 1-a 내지 1-c의 전기전도도에 비해서 상대적으로 비교샘플 1-c(2.0)의 전기전도도가 높은 것을 확인할 수 있다. 즉, 그래핀으로 복합화된 샘플 1-a 내지 1-c의 전기전도도는 그래핀에 의한 전하농도의 감소에 기인하여 감소한 것으로 볼 수 있다.
- [0058] 또한, 샘플 1-a 내지 1-c에서는, 구리의 함량이 증가함에 따라, 즉, 샘플 1-c에서 1-b, 1-a로 갈수록 동일한 온도에서의 전기전도도가 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 구리 과잉 조건에서 p-타입의 결함인 Cu-vacancy가 감소함에 따라 전하농도가 감소하기 때문으로 볼 수 있다.
- [0059] **특성평가 2: 제백계수**
- [0060] 샘플 1-a 내지 1-c와, 비교샘플 1-c 각각에 대해서 제백계수를 산출하였고, 그 결과를 도 4에 나타낸다.
- [0061] 도 4는 본 발명에 따른 샘플 1-a 내지 1-c와 비교샘플 1-c 각각의 제백계수 결과를 나타낸 도면이다.
- [0062] 도 4를 참조하면, 샘플 1-a 내지 1-c와 비교샘플 1-c 모두가 온도가 증가함에 따라 제백 계수는 증가하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있고, 동일한 온도에서는 샘플 1-a의 제백 계수가 가장 크고 그 다음으로 샘플 1-b 및 샘플 1-c로 나타나며 비교샘플 1-c가 가장 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0063] **특성평가 3: 출력인자**
- [0064] 도 5는 본 발명에 따른 샘플 1-a 내지 1-c와 비교샘플 1-c 각각의 출력인자 평가 결과를 나타낸 도면이다.
- [0065] 도 5를 참조하면, 600K 이하의 온도에서는 비교샘플 1-c에 비해서 샘플 1-a 내지 1-c의 출력인자가 전체적으로 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있으나, 그보다 고온으로 갈수록 비교샘플 1-c의 출력인자는 증가하는 반면 샘플 1-a 내지 1-c의 출력인자는 상대적으로 낮은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0066] **특성평가 4: 열전도도**

- [0067] 도 6은 본 발명에 따른 샘플 1-a 내지 1-c와 비교샘플 1-c 각각의 열전도도 평가 결과를 나타낸 도면이다.
- [0068] 도 6을 참조하면, 샘플 1-a 내지 1-c가 모든 온도에서 비교샘플 1-c에 비해서 낮은 열전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히, 샘플 1-a의 경우에는 비교샘플 1-c와 비교하여 현저하게 낮은 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0069] **특성평가 5: 열전성능지수**
- [0070] 도 7은 본 발명에 따른 샘플 1-a 내지 1-c와 비교샘플 1-c 각각의 열전성능지수 평가 결과를 나타낸 도면이다.
- [0071] 도 7을 도 4 내지 도 6의 결과와 함께 참조하면, 샘플 1-a 내지 1-c의 열전성능지수가 비교샘플 1-c에 비해서 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 샘플 1-a의 경우에는 비교샘플 1-c에 비해서 2배정도 향상된 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 열전성능지수는 열전도도와 반비례하고, 전기전도도 및 제백 계수가 큰 값을 가질수록 크게 나타나는데, 샘플 1-a 내지 샘플 1-c의 경우에는 비교샘플 1-c에 비해서 열전도도는 낮고 제백 계수가 현저하게 높으며, 열전성능지수에서 제백 계수는 제곱에 비례하기 때문에 높은 제백 계수는 현저하게 높은 열전성능지수 값을 갖게 한다.
- [0072] 도 4 내지 도 7의 결과를 통해서, 그래핀이 결정립계에 배치되도록 복합화된 본 발명에 따른 샘플 1-a 내지 1-c에서 실제로 높은 열전성능지수를 가짐으로써 열전소재로서의 우수한 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 이는, 그래핀의 내투과성으로 인해서 결정립들 사이로 구리의 이동을 억제할 수 있어 높은 전류밀도에 노출되었을 때에도 안정성을 지님을 확인할 수 있는 결과이다.
- [0073] 이하에서는, 샘플 1-c와 다른 그래핀의 함량을 갖는 샘플들을 제조하여 그래핀의 함량에 따른 특성을 확인하기로 한다.
- [0074] **샘플 2-a 및 2-b의 제조**
- [0075] 제조 공정 중에서 GO의 양을 0.2 wt% 및 0.4 wt%로 한 것을 제외하고는, 샘플 1-c의 제조와 실질적으로 동일한 공정을 통해서 샘플 2-a 및 샘플 2-b를 준비하였다.
- [0076] **특성평가 6: 전기전도도**
- [0077] 도 8은 본 발명에 따른 샘플 1-c, 2-a 및 2-b와 비교샘플 1-c 각각의 전기전도도 결과를 나타낸 도면이다.
- [0078] 도 8을 참조하면, 전체적으로는 비교샘플 1-c의 전기전도도가 샘플 1-c, 2-a 및 2-b에 비해서 전체 온도 범위에서 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 비교샘플 1-c의 경우에는 800 K 이상의 온도에서 전기전도도의 급격한 감소가 발생하는데, 이는 800 K 이상의 고온에서는 구리의 이동이 매우 급격해져서 물성이 비가역적으로 변화하기 때문에 나타나는 현상이다.
- [0079] 반면, 본 발명에 따른 샘플 1-c, 2-a 및 2-b의 경우에는, 샘플 1-c에서, 샘플 2-a 및 2-b로 갈수록, 즉, 그래핀의 함량이 증가함에 따라서 고온에서 전기전도도가 완만하게 감소하는 현상을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는, 그래핀이 고온에서 구리의 이동을 억제하고 있기 때문에 나타나는 결과로 유추할 수 있다.
- [0080] **특성평가 7: 제백계수**
- [0081] 도 9는 본 발명에 따른 샘플 1-c, 2-a 및 2-b와 비교샘플 1-c 각각의 제백계수 결과를 나타낸 도면이다.
- [0082] 도 9를 참조하면, 비교샘플 1-c의 경우에는 800 K 이상의 온도에서 제백계수의 급격한 증가가 나타나는데, 이는 800 K 이상의 고온에서는 구리의 이동이 매우 급격해져서 물성이 비가역적으로 변화하기 때문으로 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 반면, 본 발명에 따른 샘플 1-c, 2-a 및 2-b에서는 그래핀의 함량이 증가함에 따라 800K 이상의 고온에서 구리의 급격한 이동에 따른 제백계수의 변화 정도가 매우 미미하게 나타나며, 이는 고온에서 구리의 이동이 잘 억제되고 있다는 사실을 재확인하는 결과로 볼 수 있다.
- [0083] **특성평가 8: 출력인자**
- [0084] 도 10은 본 발명에 따른 샘플 1-c, 2-a 및 2-b와 비교샘플 1-c 각각의 출력 인자 평가 결과를 나타낸 도면이다.
- [0085] 도 10을 참조하면, 비교적 낮은 온도구간에서는 샘플 1-c, 2-a 및 2-b의 출력인자가 매우 증진된 것을 확인할 수 있으며, 고온에서도 샘플 1-c는 비교샘플 1-c와 유사한 수준의 출력인자를 보여준다.
- [0086] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정

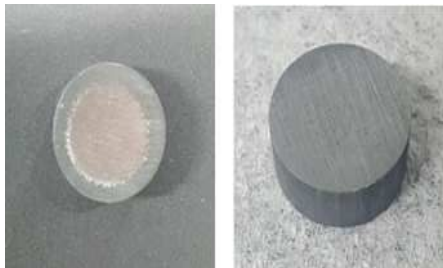
및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

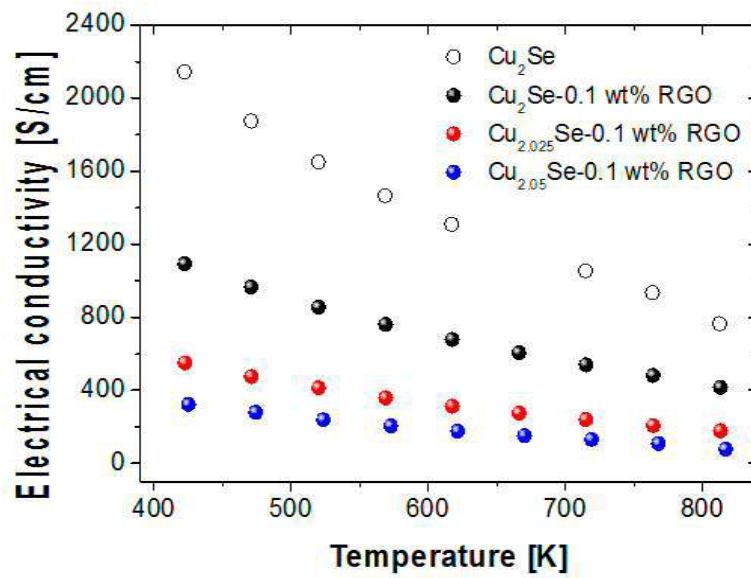
도면1



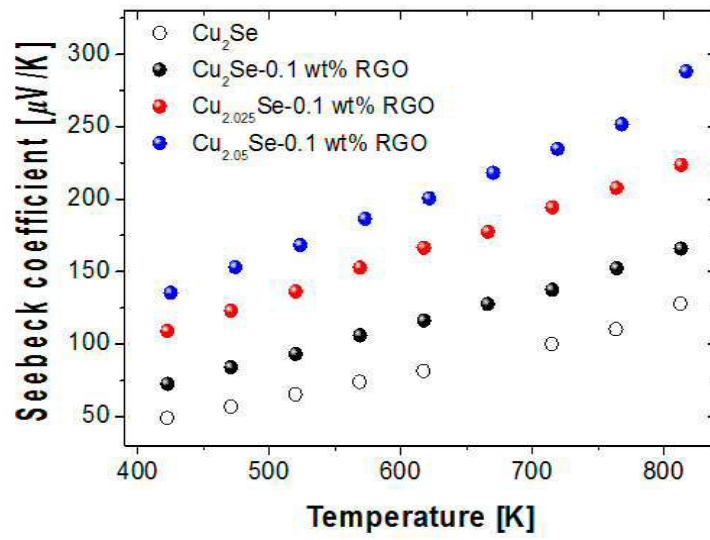
도면2



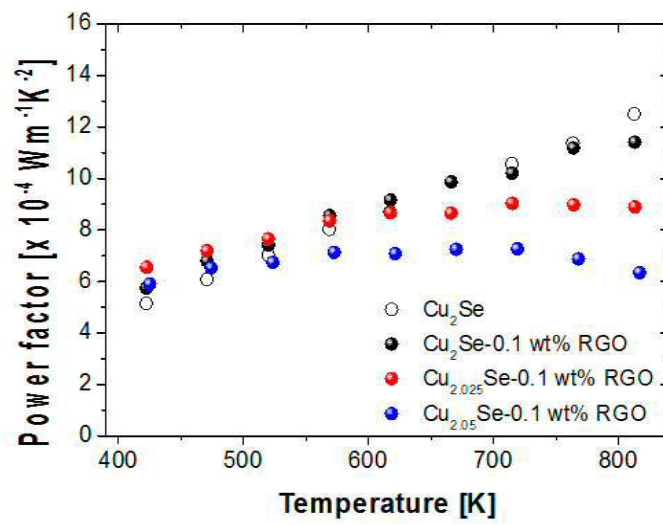
도면3



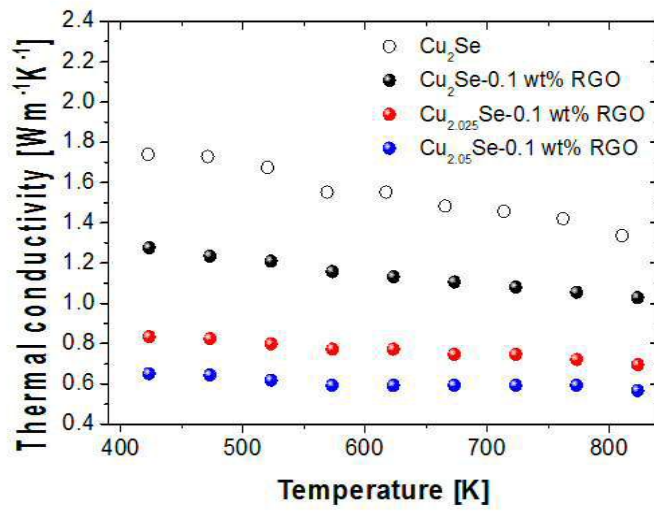
도면4



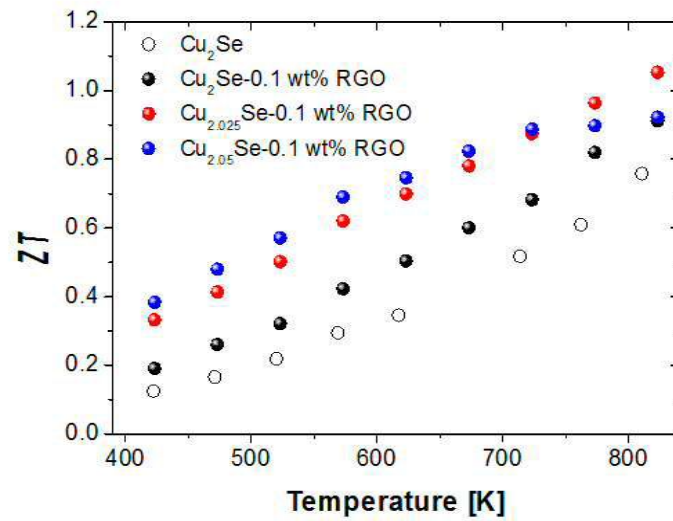
도면5



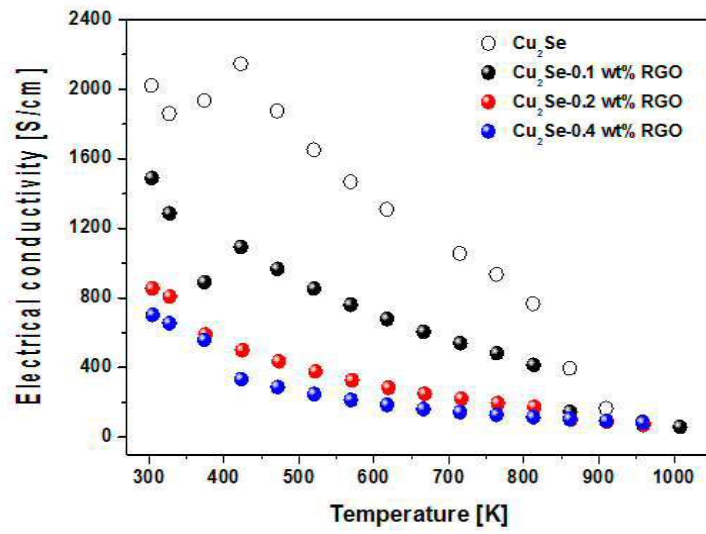
도면6



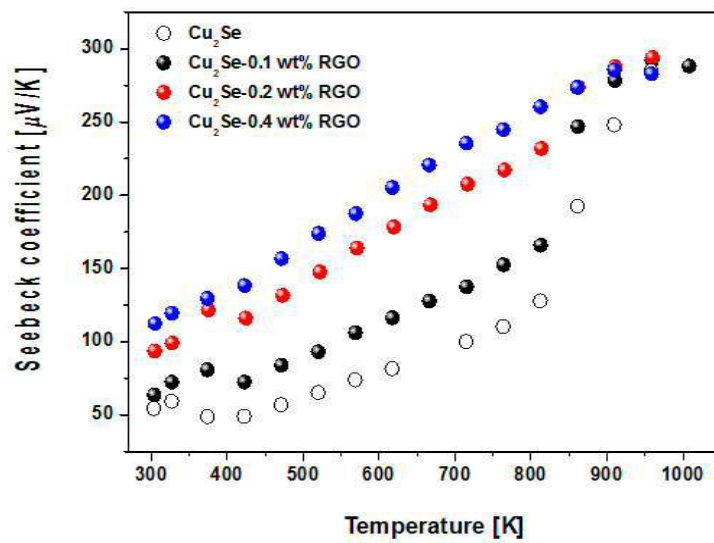
도면7



도면8



도면9



도면10

