(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월28일
(11) 등록번호 10-1205901
(24) 등록일자 2012년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/34 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0070927
(22) 출원일자 2012년06월29일
심사청구일자 2012년06월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110080282 A
KR1020110128432 A
JP2011192914 A
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김경태
부산광역시 북구 화명동 코오롱하늘채1차 106동 1501호
(74) 대리인
이원희

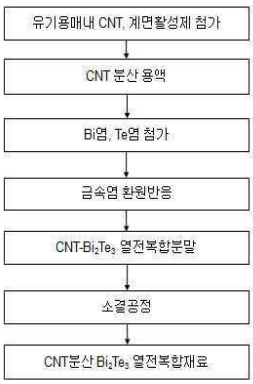
심사관 : 한재균

(54) 발명의 명칭 **열전재료의 제조방법 및 이에 따라 제조된 열전재료**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 열전재료의 제조방법 및 이에 따라 제조된 열전재료를 제공하는 데 있다. 이를 위하여 본 발명은 탄소나노튜브가 분산된 콜로이드 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 콜로이드 용액에 열전특성을 갖는 금속염을 첨가하는 단계(단계 2); 및 상기 금속염이 첨가된 용액을 화학반응시켜 탄소나노튜브의 외면에 금속염으로부터 합금금속을 석출하여 성장시키는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법을 제공한다. 또한, 상기의 방법으로 제조되고, 합금금속 내부에 탄소나노튜브가 분산되거나 합금금속 내부에 탄소나노튜브의 일부가 삽입된 형태의 열전재료와 상기의 방법으로 제조되고, 복수의 합금금속 입자들이 탄소나노튜브에 의하여 연결된 형태의 열전재료를 제공한다. 본 발명에 따르면 표면처리를 수행하지 않은 탄소나노튜브를 합금금속에 분산시킴으로서 표면처리가 수행된 탄소나노튜브에 비하여 전기비저항이 감소되어 전기전도도는 증가하고, 열전도도의 감소량도 표면처리한 탄소나노튜브를 사용한 경우와 동일하여 열전성능지수인 ZT 값이 향상된다. 환원제를 따로 사용하지 않고 환원력 있는 유기용매를 사용하여 재료와 공정단계의 경제성을 향상시키고, 기계적으로 분쇄하지 않고 탄소나노튜브를 열전재료 내에 분산시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK2920
부처명	지식경제부
연구사업명	주요사업
연구과제명	탄소 나노튜브 기반 열전 나노 복합재료 합성기술 연구(2/3)
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

환원력 있는 유기용매인 1-도데칸티올(1-dodecanethiol)에 계면활성제와 함께 탄소나노튜브를 도입하여 탄소나노튜브가 분산된 콜로이드 용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 콜로이드 용액에 열전특성을 갖는 금속염을 첨가하는 단계(단계 2); 및

상기 금속염이 첨가된 용액을 100 - 150 ℃에서 1 시간 - 3 시간 동안 화학반응시켜 탄소나노튜브의 외면에 금속염으로부터 합금금속을 석출하여 성장시키는 단계(단계 3);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 표면처리를 수행하지 않은 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 계면활성제는 올레일아민(oleylamine), 트리옥틸포스핀(TOP, trioctylphosphine) 및 올레산(oleic acid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 단계 2의 금속염은 비스무스 아세테이트(Bi acetate), 비스무스 클로라이드(Bi chloride) 및 비스무스 질산염($BiNO_3$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 및 텔루륨 클로라이드(Te chloride)를 포함하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 단계 2에서 상기 콜로이드 용액에 안티몬 클로라이드 또는 셀레늄 클로라이드를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열전재료의 제조방법 및 이에 따라 제조된 열전재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열전재료(thermoelectric materials)는 재료 양단 간에 온도차를 주었을 때 전기 에너지가 발생하고 반대로 전기 에너지를 가했을 때에는 재료 양단 간에 온도차가 발생하는 에너지 변환 재료이다. 열전재료는 19세기 초 열전현상인 제벡 효과(Seebeck effect), 펠티에 효과(Peltier effect), 톰슨 효과(Thomson effect) 등이 발견되고 1930년대 후반부터는 반도체의 발전과 더불어 열전성능지수가 높은 열전재료로 개발되어 최근에는 열전 발전을 이용한 산간 벽지용, 우주용, 군사용 등의 특수 전원장치로의 사용과 열전냉각을 이용한 반도체 레이저 다이오드, 적외선 검출소자 등에서의 정밀한 온도제어나 컴퓨터 관련 소형 냉각기와 광통신 레이저 냉각장치, 냉온수기의 냉각장치, 반도체 온도조절 장치, 열교환기 등에 사용되고 있다.

[0003] 상기 열전재료의 발전 능력 및 냉각능력 등의 열전성능은 무차원 성능지수인 $ZT = (\sigma \alpha^2 / \kappa)T$ (σ: 제벡 계수(Seebeck coefficient), α:전기전도도, κ:열전도도, T:절대온도) 를 통해 알 수 있다. 열전재료의 열전성능지수가 높다는 것은 열전재료의 에너지 변환효율이 높다는 것을 의미하는데, 이러한 열전성능지수를 높이기 위해서는 전기전도도와 제벡 계수를 향상시켜야 하고 열전도도는 감소시켜야 한다. 따라서 열전소재는 높은 전기전도도와 낮은 열전도도의 독립적인 특성 제어가 필요하다.

[0004] 일반적으로 재료의 전기전도도와 열전도도는 서로 의존하는 특성이 있다. 즉, 전기전도도가 높은 재료는 열전도도 또한 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 열전소재의 경우 상기 열전성능지수(ZT)에서 확인할 수 있는 바와 같이 높은 전기전도도와 낮은 열전도도의 적절한 조합이 필요하다. 열전성능지수를 좌우하는 함수 중에서 제벡계수, 전기전도도는 주로 전하의 산란에 의존하고, 열전도도는 주로 격자의 산란에 의존하기 때문에 이를 고려한 미세조직의 제어를 통해 특성을 제어할 필요가 있다. 즉, 열전재료 내에서 전하의 산란은 최대한 감소시키고 열전재료를 구성하는 포논(phonon)의 산란을 증가시켜 열전도도의 감소를 유도함으로써 결과적으로 열전성능지수

를 향상시킬 수 있다.

[0005] 상기와 같이 높은 열전성능지수(ZT)를 가지는 열전재료를 제조하기 위해 최근에는 열전소재의 나노결정립화와 나노상을 첨가한 열전 복합재료를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 즉, 나노미터 크기의 분산상을 열전기지재료(Thermoelectric Matrix Materials)에 도입함으로써 열전재료의 결정립계(grain boundary)와 분산상이 형성하는 분산상/열전상의 새로운 계면(interface)이 활반한 포논의 산란을 유도하고, 이에 따라 열전도도를 효과적으로 낮출 수 있어 궁극적으로 열전성능지수(ZT)를 향상시킬 수 있기 때문이다. 이는 포논의 파장은 1 ~ 2 nm이고, 전자의 파장은 10 ~ 50 nm 이기 때문에 10 nm 이하의 크기인 나노소재를 사용할 경우 전기전도도는 유지하면서 열전도도는 효과적으로 감소시킬 수 있는 것과 관련된다. 즉, 분산상(나노소재)의 크기가 10 nm 이하일 경우 캐리어(carrier)의 이동에 큰 영향을 미치지 않기 때문에 분산상 도입으로 전기전도도가 낮아지는 문제도 해결할 수 있다. 따라서 나노분산상이 열전기지재료의 결정립 내부에 존재하는(inner type) 형태의 열전재료를 제조하여 열전성능지수(ZT)를 향상시키고자 하는 연구가 계속되고 있다.

[0006] 대한민국 등록특허 제 10-0795194 호에 따르면 '기계적 밀링-혼합방법에 의한 열전재료 제조방법 및 이에 의한 열전재료'가 개시된 바 있다. 이는 열전재료를 상이한 사이즈로 기계적 밀링하고, 밀링된 열전재료를 혼합, 성형 및 소결공정을 통해 열/전기적 특성이 제어된 열전재료로 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 열전재료를 혼합, 성형 및 소결공정을 통해 열/전기적 특성이 제어된 열전재료로 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 열전재료를 제공하고 있다. 상기 등록특허는 단일 소재의 다결정화 및 나노구조화 측면에서는 장점이 있다. 그러나 상기 발명에 따르면 기계적 혼합으로 인하여 나노수준의 미세한 분산상들이 응집되는 것을 해결하기 어렵고, 분산상들이 비스무스 텔루라이드 금속 분말 내부에 존재하기 보다는 표면에 존재하기 때문에 본 발명에서 추구하는 나노분산상을 사용한 열전재료의 제조에는 적용할 수 없다는 문제점이 있다.

[0007] 대한민국 공개특허 제 10-2011-0128432 호에 따르면, '열전재료와 이를 원료로 한 복합재료 및 이들의 제조방법'에 대해 개시된 바 있다. 상기 발명은 탄소나노튜브가 분산된 제 1 용액과, 금속염이 혼합된 제 2 용액을 혼합한 후 화학반응에 의해 생성된 혼합분말을 기계적으로 분쇄 및 혼합하고 열처리하여 상기 탄소나노튜브의 일부가 내부에 삽입된 형태의 열전재료를 제조하고, 이를 스파크 열플라즈마 소결공정을 통해 열전복합재료를 제조하는 방법에 대해 기재하고 있다. 그러나 상기 방법은 탄소나노튜브의 전처리 공정 및 제조한 혼합분말을 분쇄하고 혼합하는 후처리 공정 등이 포함되어 제조공정이 복잡하고 탄소나노튜브의 표면구조 손상에 따라 전기전도도가 저하된다는 문제점이 있고, 산처리를 포함한 전처리 공정을 거친 탄소나노튜브를 사용하여 열전재료를 제조함으로써 열전재료 내부에서 탄소나노튜브의 전기전도도가 저하되는 문제점이 있다.

[0008] 따라서 밀링공정과 산처리 등의 공정을 최소화하고 금속염으로부터 탄소나노튜브가 균일하게 분산된 열전분말재료를 직접적으로 합성하고자 하는 연구가 지속적으로 제기되고 있다.

[0009] 이에 본 발명의 발명자들은 열전재료의 열전성능지수를 향상시킬 수 있는 방법에 대하여 연구하던 중, 표면 산처리를 하지 않은 탄소나노튜브를 이용하면 전기전도도는 증가하고, 열전도도는 감소함에 따라 열전재료의 열전성능지수가 향상되는 효과가 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제 10-0795194 호 (등록일: 2008.1.9)

(특허문헌 0002) 대한민국공개특허 제 10-2011-0128432 호 (공개일: 2011.11.30)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 열전재료의 제조방법 및 이에 따라 제조된 열전재료를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 이를 위하여 본 발명은

[0013] 탄소나노튜브가 분산된 콜로이드 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0014] 상기 단계 1에서 제조된 콜로이드 용액에 열전특성을 갖는 금속염을 첨가하는 단계(단계 2); 및

[0015] 상기 금속염이 첨가된 용액을 화학반응시켜 탄소나노튜브의 외면에 금속염으로부터 합금금속을 석출하여 성장시키는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 상기의 방법으로 제조되고, 합금금속 내부에 탄소나노튜브가 분산되거나 합금금속 내부에 탄소나노튜브의 일부가 삽입된 형태의 열전재료를 제공한다.

[0017] 또한, 상기의 방법으로 제조되고, 복수의 합금금속 입자들이 탄소나노튜브에 의하여 연결된 형태의 열전재료를 제공한다.

[0018] 나아가, 상기 열전재료를 소결하여 제조된 열전복합재료를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면 강산을 이용하여 기능기화하는 표면처리를 수행하지 않은 탄소나노튜브를 제 2상으로 사용하여 열전특성을 갖는 합금금속에 분산시킴으로서 기능기화하는 표면처리가 수행된 탄소나노튜브에 비하여 제조된 열전복합재료의 전기비저항이 감소되어 전기전도도는 증가한다. 또한 열전도도의 감소량도 표면처리한 탄소나노튜브를 사용한 경우와 동일한 효과를 얻어 열전성능지수인 ZT값이 향상되는 효과를 얻을 수 있다. 제조공정에서 환원력있는 유기용매를 사용하여 환원제를 추가적으로 도입하지 않아 재료상 경제성을 향상시켰고, 콜로이드 용액 내에 균일하게 분산된 탄소나노튜브의 외면에서 합금금속의 핵이 생성되고 그로부터 성장하므로 기계적으로 분쇄하지 않고 탄소나노튜브를 열전재료 내에 분산시킬 수 있으며, 이를 소결하여 궁극적으로 열전복합재료를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1의 CNT-Bi_2Te_3 열전재료의 제조공정 흐름도이고;

도 2는 본 발명에 따라 제조된 CNT-Bi_2Te_3 열전재료의 개념도이고;

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 CNT-Bi_2Te_3 열전재료의 주사전자현미경 이미지이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 CNT-Bi_2Te_3 열전재료의의 투과전자현미경 이미지이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1의 CNT-Bi_2Te_3 열전복합재료의 투과전자현미경 이미지이고;

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1의 CNT-Bi_2Te_3 열전재료의 X-선 분산 이미지이고;

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1의 CNT-Bi_2Te_3 열전복합재료의 온도에 따른 열전도도 그래프이고;

도 8은 본 발명에 따른 실시예 1의 CNT-Bi_2Te_3 열전복합재료의 온도에 따른 전기비저항 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 목적은 열전재료의 제조방법 및 이에 따라 제조된 열전재료를 제공하는 데 있다. 이를 위하여 본 발명은 표면처리하지 않은 탄소나노튜브가 합금금속의 결정립계에 포함되어 열전성능지수가 향상된 열전재료를 제조하는 방법과 그에 따라 제조된 열전재료 및 열전복합재료를 제공한다.

[0022] 본 발명은

[0023] 탄소나노튜브가 분산된 콜로이드 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0024] 상기 단계 1에서 제조된 콜로이드 용액에 열전특성을 갖는 금속염을 첨가하는 단계(단계 2); 및

[0025] 상기 금속염이 첨가된 용액을 화학반응시켜 탄소나노튜브의 외면에 금속염으로부터 합금금속을 석출하여 성장시키는 단계(단계 3);

[0026] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 열전재료의 제조방법을 제공한다.

[0027] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다. 상기 단계들은 하기 도 1을 참조할 수 있다. 도 1은 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법을 나타낸 공정순서도이다.

[0028] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 탄소나노튜브가 분산된 콜로이드 용액을 제조하는 단계이다.

[0029]

[0030] 상기 탄소나노튜브는 이후의 단계에서 생성되는 합금금속의 결정립계에 분산되어 탄소나노튜브와 열전상이 형성하는 새로운 계면이 포논(phonon)의 이동을 억제하고 산란을 증가시킬 수 있으므로 이에 따라 열전도도를 효과적으로 낮추어준다. 또한, 탄소나노튜브는 전하를 통과시키는 특성으로 인하여 전기전도도에는 크게 영향을 미치지 않는 개념으로 열전성능지수를 높일 수 있다.

[0031] 탄소나노튜브가 분산된 콜로이드 용액을 제조한 후 금속염을 도입하여 열전특성을 갖는 합금금속을 환원시키면, 탄소나노튜브가 열전재료 내부에 균일하게 분산될 수 있다. 이를 통해 전 부분에서 열전성능지수(ZT)가 균일하게 상승한 열전재료를 얻을 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 표면처리를 수행하지 않은 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 기존의 열전재료는 ZrO_2 또는 Al_2O_3와 같은 산화물계 나노분산상을 이용하여 포논(phonon)의 산란효과를 유도하여 열전도도를 감소시킬 수 있었으나 전기전도도는 저하시켜 궁극적으로는 열전성능지수(ZT)를 향상시키는 데 어려움이 있었다. 이에, 전도성 나노분산상으로 탄소나노튜브가 대안으로 제시되고 있으나, 탄소나노튜브는 서로 응집하는 특성이 있어 탄소나노튜브가 균일하게 분산된 열전재료를 제조하는데 한계가 있다. 따라서 탄소나노튜브의 분산을 위하여 강한 산처리로 표면을 기능기화하면 탄소나노튜브의 전기전도도가 저하되는 문제가 발생한다.

[0034] 본 발명에 따르면 강산으로 표면처리하지 않은 탄소나노튜브를 균일하게 분산시킨 콜로이드 용액을 제조한 후

금속염을 도입하여 열전특성을 갖는 합금금속을 탄소나노튜브의 외면에서 환원시킴으로써, 탄소나노튜브의 전기전도도 저하 및 탄소나노튜브의 응집 문제를 해결할 수 있다.

[0035] 상기의 방식에 따르면 탄소나노튜브 위에 열전기지분말이 직접적으로 형성되어 기계적 밀링 공정을 추가적으로 수행할 필요가 없다. 표면 산처리 또는 기계적 밀링공정이 추가되면 탄소나노튜브 표면의 흑연 구조가 파괴될 수 있으므로 전기전도도가 감소하게 된다. 따라서 본 발명에 따른 표면처리하지 않은 탄소나노튜브를 사용한 열전재료는 강산으로 표면처리한 탄소나노튜브를 사용한 열전재료보다 전기비저항이 감소되어 전기전도도가 상승하고, 열전재료 내부에 분산된 탄소나노튜브가 형성하는 새로운 계면이 포논의 이동을 억제하고 산란시켜 열전도도는 감소하므로 궁극적으로는 열전성능지수(ZT)가 향상된 열전재료를 얻을 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것이 바람직하다. 다중벽 탄소나노튜브는 여러 개의 흑연관이 동심원을 이루면서 만들어진 탄소나노튜브로, 이를 사용하면 단일벽이나 이중벽 탄소나노튜브에 비하여 탄소나노튜브의 일부 표면 구조가 변형되거나 파괴되었더라도 내부에 다른 층의 건전한 흑연구조가 남아있기 때문에 구조적 안정성이 크다는 장점이 있다.

[0037] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 환원력 있는 유기용매에 계면활성제와 함께 탄소나노튜브를 도입함으로써 수행되는 것이 바람직하다. 상기 유기용매에 계면활성제와 탄소나노튜브를 도입하여 탄소나노튜브가 균일하게 분산된 콜로이드 용액을 제조할 수 있다. 또한, 환원력 있는 유기용매를 사용함으로써 이후의 단계에서 도입되는 금속염들을 환원시켜 열전특성을 갖는 합금금속을 형성할 수 있어 종래의 환원제를 추가로 투입하던 방식보다 공정상 경제성이 우수하다는 장점이 있다.

[0038] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 유기용매는 1-도데칸티올(1-dodecanethiol)인 것이 바람직하다. 상기 유기용매는 환원력이 있어, 용액 내에서 환원제와 용매로서 사용될 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 계면활성제는 올레일아민(OLA,oleylamine), 트리옥틸포스핀(TOP, trioctylphosphine) 및 올레산(oleic acid)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 콜로이드 용액에 열전특성을 갖는 금속염을 첨가하는 단계이다. 상기 단계 2의 금속염은 비스무스 아세테이트(Bi acetate), 비스무스 클로라이드(Bi chloride) 및 비스무스 질산염($BiNO_3$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 및 텔루륨 클로라이드(Te chloride)를 사용할 수 있다. 비스무스 텔루라이드는 상온에서 열전특성을 갖는 대표적인 물질로서, 상기 금속염들에 포함된 비스무스 이온 및 텔루륨 이온이 환원력있는 용매에 의해 환원되어 비스무스 텔루라이드(Bi_2Te_3)를 형성할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2에서 상기 콜로이드 용액에 안티몬 클로라이드 또는 셀레늄 클로라이드를 더 첨가하는 것이 바람직하다. 안티몬 클로라이드(Antimony chloride)와 같은 안티몬염을 더 첨가함으로써 p형 열전소재를 형성할 수 있고, 셀레늄 클로라이드(Selenium chloride)를 더 첨가함으로써 n형 열전소재를 형성할 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 금속염이 첨가된 용액을 화학반응시켜 탄소나노튜브의 외면에 금속염으로부터 합금금속을 석출하여 성장시키는 단계이다. 상기 금속염이 첨가된 용액을 일정 시간 동안 가열하면 금속염이 환원되어 탄소나노튜브의 외면에 합금금속의 핵이 생성되어 석출되고, 생성된 핵으로부터 점차 성장하여 나노크기의 열전재료가 형성된다. 제조된 열전재료는 그 자체로 페이스트로 제조한

후 열전소자의 제조에 사용될 수 있고, 소결하여 열전복합재료로 사용될 수 있다.

[0043] 본 발명에 따른 열전재료의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3의 화학반응은 100 ~ 150 ℃에서 1 ~ 3시간 동안 유지하여 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도범위를 벗어나는 온도에서 가열을 수행하는 경우에는 비스무스 염 및 텔루륨 염으로부터 비스무스 원자 및 텔루륨 원자가 환원되는 환원반응을 제어하기 어려운 문제가 있으며, 1시간 미만의 시간 동안 가열을 수행하는 경우 비스무스 원자 및 텔루륨 원자가 환원되는 환원반응이 완전히 수행되지 않아 열전재료의 제조 수율이 저하되는 문제가 있고, 3시간을 초과하는 시간 동안 가열을 수행하는 경우 불필요한 시간 및 비용이 소비된다는 문제가 있다. 따라서, 제조되는 열전재료의 입자형태 및 크기를 제어할 수 있도록 상기 온도 및 시간 범위 내에서 적절하게 선택하여 가열을 수행한다.

[0044] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조되고, 합금금속 내부에 탄소나노튜브가 분산되거나 합금금속 내부에 탄소나노튜브의 일부가 삽입된 형태의 열전재료를 제공한다. 본 발명에 따른 제조방법은 종래의 나노소재를 열전재료에 기계적으로 분산시켰던 방법과 달리, 나노소재의 외면에서 열전재료가 성장하므로 나노재료가 응집되는 문제를 해결할 수 있고, 이에 따라 합금금속 내부에 탄소나노튜브가 분산되거나 합금금속 내부에 탄소나노튜브의 일부가 삽입된 형태의 열전재료가 생성될 수 있다. 제조된 열전재료는 그 자체로 페이스트로 제조되어 열전소자의 제조에 사용될 수 있고, 소결공정을 거쳐 소결체로서 열전소재 제조의 원료분말로 활용될 수 있다. (도 2 참조)

[0045] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조되고, 복수의 합금금속 입자들이 탄소나노튜브에 의하여 연결된 형태의 열전재료를 제공한다. 본 발명에 따른 제조방법은 종래의 나노소재를 열전재료에 기계적으로 분산시켰던 방법과 달리, 나노소재의 외면에서 열전재료가 성장하므로 나노재료가 응집되는 문제를 해결할 수 있고, 이에 따라 복수의 합금금속 입자들이 탄소나노튜브에 의하여 연결된 형태의 열전재료가 생성될 수 있다. 제조된 열전재료는 그 자체로 페이스트로 제조되어 열전소자의 제조에 사용될 수 있고, 소결 공정을 거쳐 소결체로서 열전소재 제조의 원료분말로 활용될 수 있다. (도 2 참조)

[0046] 본 발명에 따른 열전재료에 있어서, 상기 합금금속은 텔루륨(Te)과 비스무스(Bi)를 포함하는 것이 바람직하다. 텔루륨 염과 비스무스 염으로부터 합성된 비스무스 텔루라이드는 상온에서 열전특성을 갖는 대표적인 물질로, 상기 제조방법에 따라 탄소나노튜브가 균일하게 분산된 비스무스 텔루라이드 계 열전재료를 제조할 수 있다.

[0047] 본 발명에 따른 열전재료에 있어서, 상기 합금금속은 셀레늄(Se) 또는 안티몬(Sb)를 더 포함할 수 있다. 셀레늄(Se)이 더 포함된 열전재료는 3원계 n형 열전반도체가 되고, 안티몬(Sb)이 더 포함된 열전재료는 3원계 p형 열전반도체가 된다.

[0048] 본 발명에 따른 열전재료에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 열전재료의 전체 부피에 대하여 0.5 ~ 10 %의 부피분율로 포함되는 것이 바람직하다. 탄소나노튜브의 부피분율이 0.5 % 미만인 경우 열전재료 내에 포함된 탄소나노튜브의 양이 적어 열전성능지수가 충분히 상승하지 못한다는 문제점이 있고, 부피분율이 10 %를 초과하는 경우 탄소나노튜브가 열전재료 내에 다량 포함되어 열전재료 내에서 서로 응집될 수 있다는 문제점이 있다.

[0049] 나아가, 본 발명은 상기 열전재료를 소결하여 제조된 열전복합재료를 제공한다. 상기 열전재료를 고온 가압 상태에서 소결하여 벌크화한 열전복합재료를 제조할 수 있다. 상기 열전재료는 소결 이후에도 탄소나노튜브의 분산상태가 계속 유지되어 열전복합재료가 우수한 열전성능지수(ZT)를 나타낸다.

[0050] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0051] <실시예 1>

[0052] 단계 1: 탄소나노튜브(지름:10~40 nm, 길이: 평균 5 ㎛, 한화 나노텍) 1 mg을 4.5 ml의 1-도데칸티올(1-dodecanethiol)에 계면활성제인 올레일아민(oleylamine) 9 ml와 함께 도입하여 탄소나노튜브가 분산된 콜로이드 용액을 제조하였다.

[0053] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 콜로이드 용액에 열전특성을 갖는 금속염으로 0.153 g의 비스무스 아세테이트(Bismuth acetate)[$Bi(CH_3COO)_3$]와 0.162 g의 텔루륨 클로라이드(Tellurium chloride)[$TeCl_4$](Sigma Aldrich Co.Ltd)을 첨가하였다.

[0054] 단계 3: 상기 금속염이 첨가된 용액을 110 ℃에서 2시간 동안 유지하여 화학반응시켜 탄소나노튜브의 외면에 비스무스 텔루라이트(Bi_2Te_3)를 석출하여 열전재료를 제조하였다.

[0055] <비교예 1>

[0056] 실시예 1의 단계 1에서 탄소나노튜브를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열전재료를 제조하였다.

[0057] <비교예 2>

[0058] 상기 실시예 1에서 탄소나노튜브를 HCl 용액에 담궈 정제한 후, 황산과 질산이 3:1의 부피비로 혼합된 용액에 투입하여 초음파 처리를 실시함으로써 카르복실기 등의 기능기를 형성하고, 원심분리와 필터링에 의하여 추출한 탄소나노튜브를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열전재료를 제조하였다.

[0059] <실험예 1> 주사전자현미경 분석

[0060] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 열전재료를 주사전자현미경(MIRA Ⅱ LMH, TESCAN)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다.

[0061] 도 3에 따르면, 실시예 1에서 제조된 열전재료는 수백 나노미터 크기의 복수의 비스무스 텔루라이드 입자들이 탄소나노튜브에 의하여 연결된 형태로 생성된 것을 확인할 수 있다.

[0062] <실험예 2> 투과전자현미경 분석 1

[0063] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 열전재료를 투과전자현미경(HR-TEM, 200kV, JEM2100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 하기 도 4에 나타내었다.

[0064] 도 4에 따르면, 실시예 1에서 제조된 열전재료는 탄소나노튜브가 비스무스 텔루라이드 나노분말을 꿰고 있는 형태인 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 비스무스 텔루라이드 입자들이 탄소나노튜브의 외면에서 석출되어 생성되는 것을 알 수 있다.

[0065] <실험예 3> 투과전자현미경 분석 2

[0066] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 열전재료를 소결하여 제조한 열전복합재료를 투과전자현미경(HR-TEM, 200kV, JEM2100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다.

[0067] 도 5에 따르면, 실시예 2에서 제조된 열전복합재료는 비스무스 텔루라이드(Bi_2Te_3)로 이루어진 기지 내부에 탄소

나노튜브가 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0068] <실험예 4> X-선 회절 분석

[0069] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 열전재료를 X-선 회절분석기(X'pert MPD)를 이용하여 X-선 회절 분석을 수행하였고, 그 결과를 하기 도 6에 나타내었다.

[0070] 도 6에 따르면, 결정면이 비스무스 텔루라이드(Bi_2Te_3)의 표준값인 JCPDS number: 15-0963과 일치하여 실시예 1에서 제조된 열전재료는 비스무스 텔루라이드(Bi_2Te_3)로 이루어진 것을 알 수 있다. 이는 환원력있는 용매에 의해 Bi와 Te 이온이 원자로 석출되어 탄소나노튜브 외면에서 비스무스 텔루라이드 분말로 핵이 생성되고 성장하였기 때문이다. 이를 통해, 내부에 탄소나노튜브가 분산된 비스무스 텔루라이드로 이루어진 열전재료가 제조된 것을 알 수 있다.

[0071] <실험예 5> 열전도도 특성 비교

[0072] 비교예 1, 비교예 2 및 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 열전재료를 스파크 플라즈마 소결공정으로 350 ℃에서 10 분 동안 소결하여 열전복합재료를 제조 하였고, 이들의 열전도도를 분석하였다.

[0073] 이때, 상기 열전도도(W/m?K)는 레이저 섬광법(Laser flash method)을 통해 각 시료의 열확산도(α, thermal diffusivity(m^2/s))를 측정한 후, 측정된 열확산도, 비열(Cp: specific heat(J/(kg?K)) 및 밀도(ρ: density(kg/m^3))를 하기 수학식 1에 대입하여 계산하였고, 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다.

[0074] <수학식 1>

[0075] $$\text{열전도도}(W/mK)=\alpha\rho C_p$$

[0076] 도 7에 따르면, 실시예 1에서 제조된 열전복합재료는 실험이 수행된 모든 온도영역에 있어서 비교예 1에서 제조된 열전복합재료보다 낮은 열전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 즉, 열전재료의 열전성능지수는 열전도도가 낮을수록 높기 때문에, 실시예 1에서 제조된 열전재료가 비교예 1에서 제조된 열전재료보다 분석이 수행된 모든 온도영역에서 더욱 우수한 열전성능지수를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0077] 또한, 실시예 1과 비교예 2에서 제조된 열전복합재료는 실험이 수행된 모든 온도영역에 있어서 거의 동일한 열전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 탄소나노튜브를 강 산으로 기능기화하는 표면처리여부와 상관없이 탄소나노튜브가 첨가된 열전복합재료의 열전도도는 거의 동일한 것을 확인할 수 있다.

[0078] <실험예 6> 전기비저항 특성 비교

[0079] 비교예 1, 비교예 2 및 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 열전재료를 스파크 플라즈마 소결공정으로 350 ℃에서 10분동안 소결함으로써 열전복합재료를 제조하였고, 이들의 전기비저항을 ZEM-3 (Ulvac-Rico) 장비를 이용하여 298 K 내지 423 K의 온도범위에서 측정하여 그 결과를 하기 도 8에 나타내었다.

[0080] 도 8에 따르면, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 열전복합분말의 전기비저항이 실험을 수행한 모든 온도범위에서 비교예 1의 전기비저항보다 높은 것을 확인할 수 있고, 이를 통해 탄소나노튜브가 삽입된 비스무스 텔루라이드 열전복합재료의 경우 전기전도도가 탄소나노튜브가 삽입되지 않은 비스무스 텔루라이드 열전복합재료보다 낮은 것을 알 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 열전복합재료의 전기비저항이 비교예 2에서 제조된 열전복합재료의 전기비저항에 대하여 전 온도범위에서 더 낮은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 표면처리되지 않은 탄소나노튜브가 삽입된 비스무스 텔루라이드 열전복합재료의 경우 표면처리되된 탄소나노튜브가 삽입된 비스무

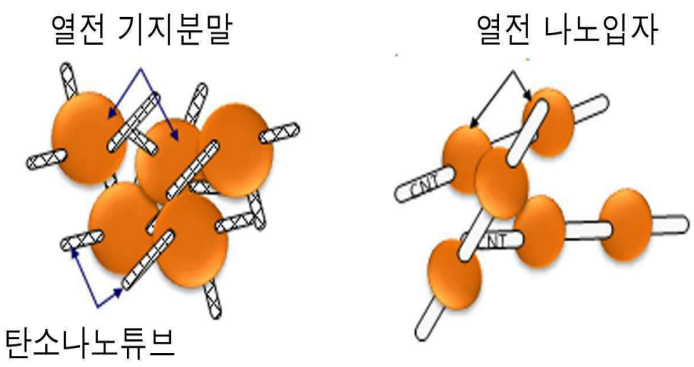
스 텔루라이드 열전복합재료보다 전기전도도가 더 높으므로, 본 발명에 따라 제조된 열전복합재료의 열전성능지수(ZT)가 더 우수함을 알 수 있다.

도면

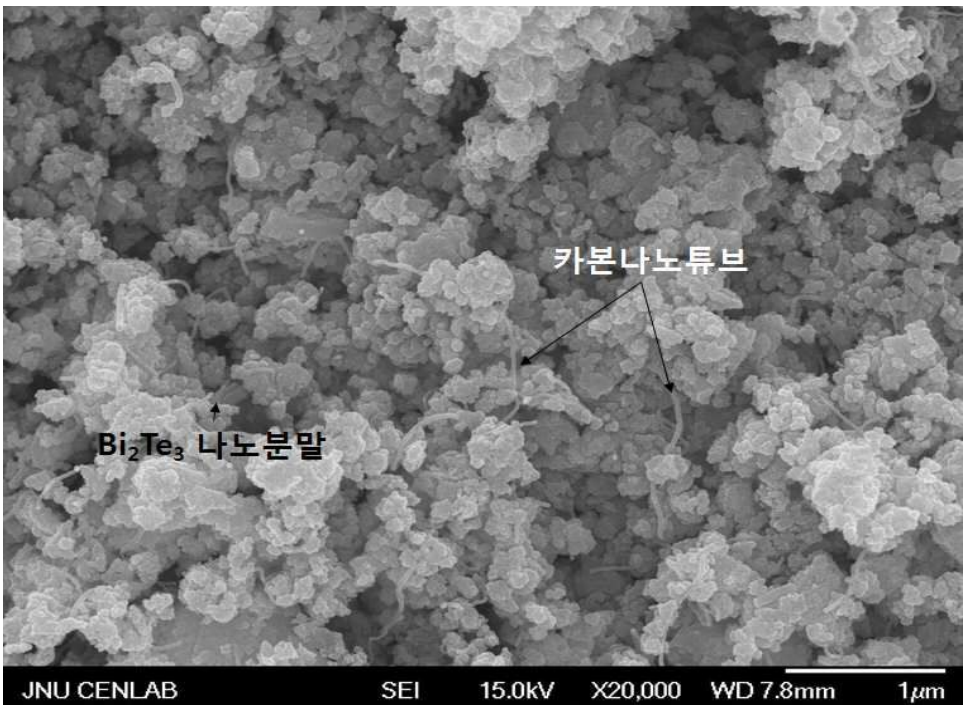
도면1



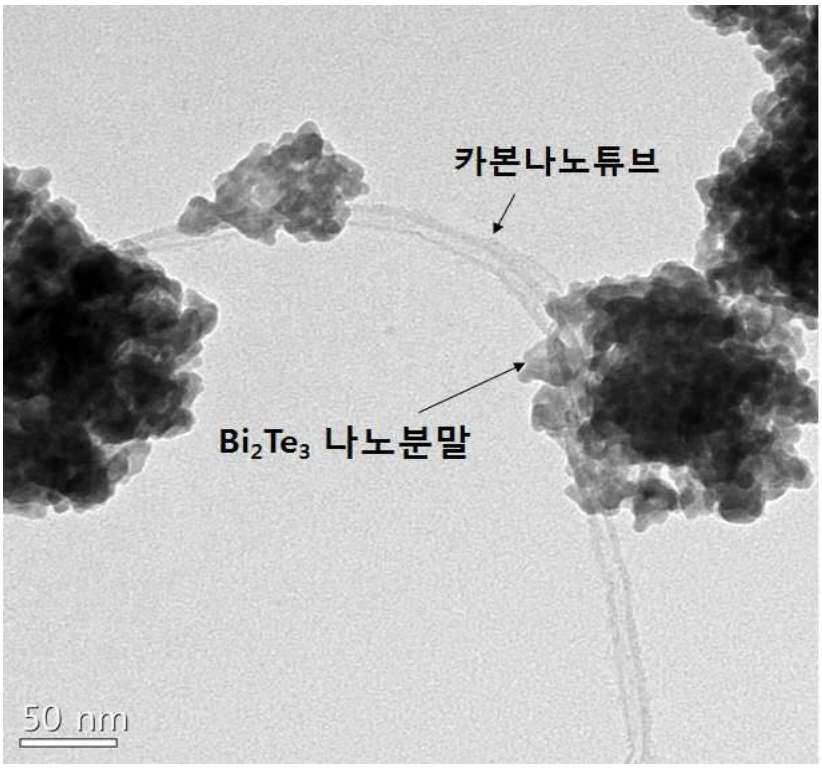
도면2


열전 기지분말
열전 나노입자
탄소나노튜브

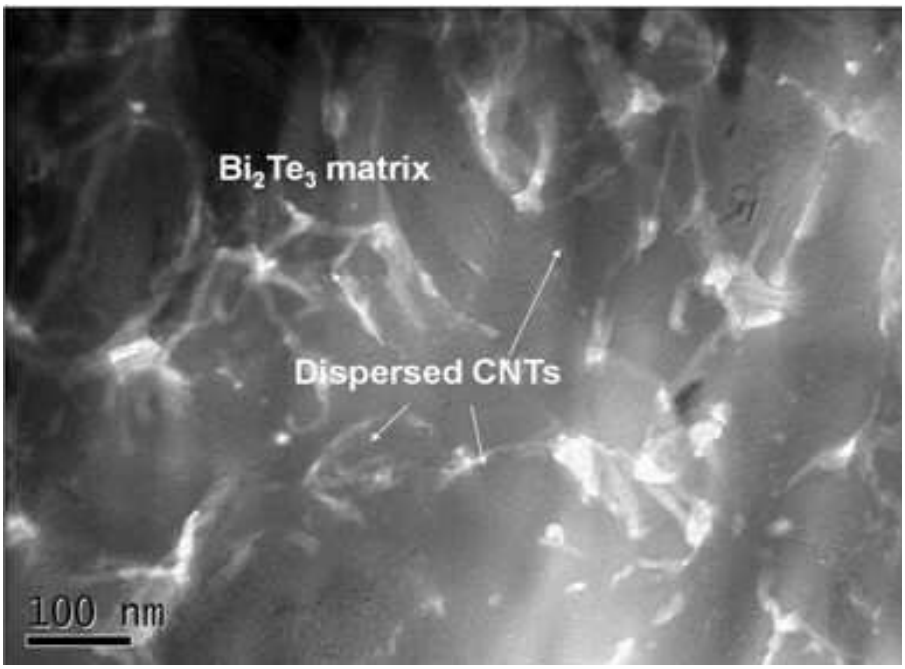
도면3


카본나노튜브
Bi2Te3 나노분말
JNU CENLAB
SEI
15.0kV
X20,000
WD 7.8mm
1μm

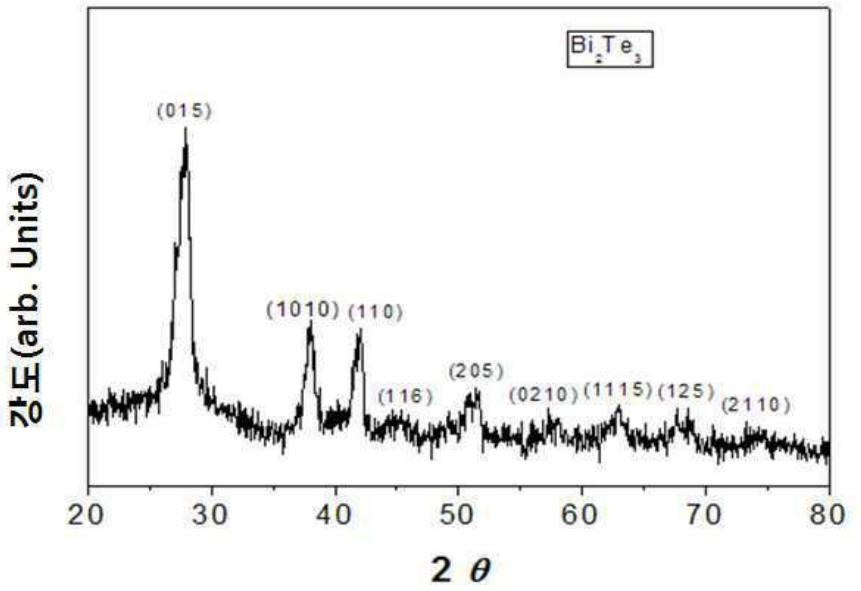
도면4


카본나노튜브
Bi_2Te_3 나노분말
50 nm

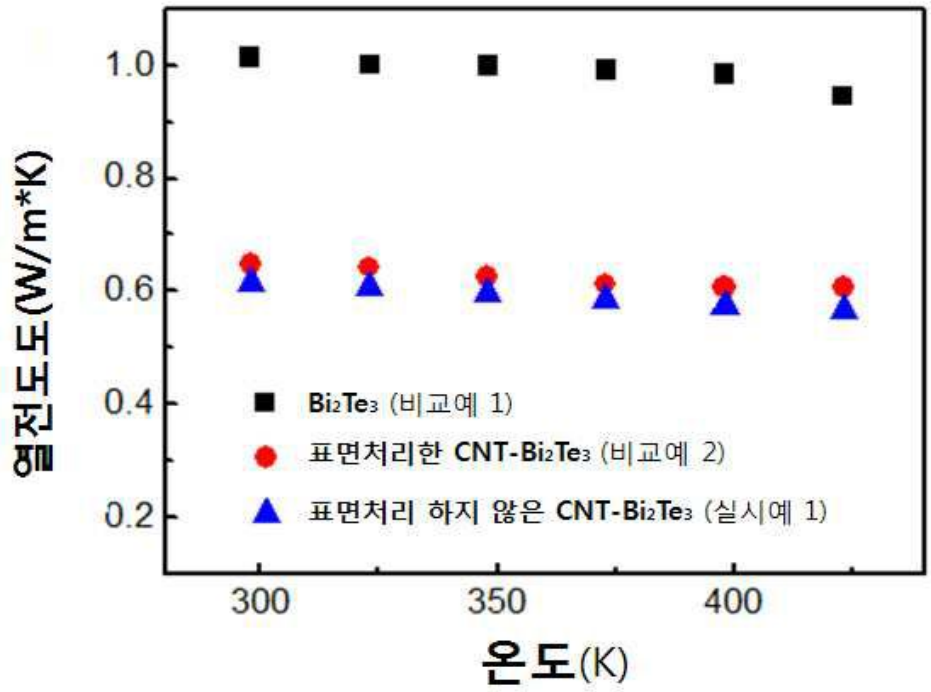
도면5


Bi_2Te_3 matrix
Dispersed CNTs
100 nm

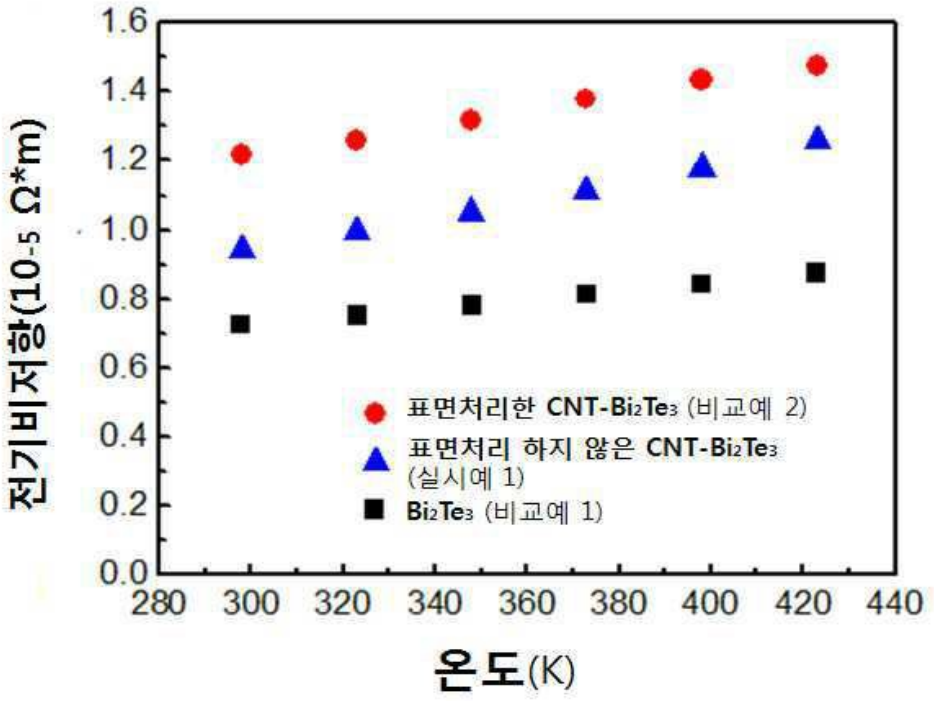
도면6


Bi2Te3
(015)
(1010)
(110)
(116)
(205)
(0210)
(1115)
(125)
(2110)
강도(arb. Units)
20
30
40
50
60
70
80
2 θ

도면7


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
열전도도(W/m*K)
Bi2Te3 (비교예 1)
표면처리한 CNT-Bi2Te3 (비교예 2)
표면처리 하지 않은 CNT-Bi2Te3 (실시예 1)
300
350
400
온도(K)

도면8


전기비저항(10-5 Ω*m)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
280
300
320
340
360
380
400
420
440
온도(K)
표면처리한 CNT-Bi2Te3 (비교예 2)
표면처리 하지 않은 CNT-Bi2Te3 (실시예 1)
Bi2Te3 (비교예 1)