(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0093215
(43) 공개일자 2011년08월18일

(51) Int. Cl.
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 9/04* (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01) *H01L 35/18* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0013119
(22) 출원일자 2010년02월12일
심사청구일자 2010년02월12일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
하국현
부산광역시 북구 화명동 대림타운 410-1102
김경태
대전광역시 서구 월평3동 하나로아파트 105동 1304호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김기문

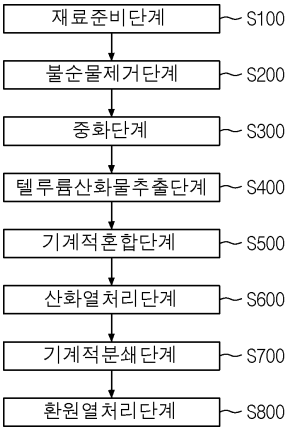
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법

(57) 요 약

본 발명의 실시예에 따른 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법은, 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법은, 광석에서 구리(Cu) 추출시 생성된 부산물인 텔루륨을 포함한 수용액을 준비하는 재료준비단계와, 상기 수용액에 포함된 불순물을 제거하는 불순물제거단계와, 상기 불순물이 제거된 수용액에 HNO_3 와 H_2SO_4 중 하나 이상을 투입하여 수용액을 중화하는 중화단계와, 중화된 수용액에서 반응하여 형성된 텔루륨산화물 분말을 추출하는 텔루륨산화물추출단계와, 상기 텔루륨산화물분말과 비스무스염을 기계적 밀링 공정으로 혼합하여 혼합분말을 제조하는 기계적혼합단계와, 상기 혼합분말을 산화분위기에서 열처리하여 Bi-Te계 복합산화물을 제조하는 산화열처리단계와, 상기 Bi-Te계 복합산화물의 분말 크기를 기계적 밀링 공정을 이용하여 제어하는 기계적분쇄단계와, 분쇄된 Bi-Te계 복합산화물을 환원열처리하여 열전재료를 형성하는 환원열처리단계로 이루어진다. 이와 같이 구성되는 본 발명에 따르면, 광석 제련시에 생성된 부산물을 재활용하여 열전재료의 제조가 가능하므로 제조원가를 절감할 수 있으며, 자원 재활용률을 극대화할 수 있는 이점이 있다..

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이혜문

경상남도 창원시 반림동 10 노블파크 101동 403호

이길근

부산광역시 해운대구 좌동 두산동국아파트 109-603

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008EID11P0500002009

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 상온용 나노벌크 열전소재 및 모듈화 기술 개발

기여율

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2009년 11월 01일 ~ 2010년 10월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

광석에서 구리(Cu) 추출시 생성된 부산물인 텔루륨을 포함한 수용액을 준비하는 재료준비단계와,

상기 수용액에 포함된 불순물을 제거하는 불순물제거단계와,

상기 불순물이 제거된 수용액에 HNO_3 와 H_2SO_4 중 하나 이상을 투입하여 수용액을 중화하는 중화단계와,

중화된 수용액에서 반응하여 형성된 텔루륨산화물 분말을 추출하는 텔루륨산화물추출단계와,

상기 텔루륨산화물분말과 비스무스염을 기계적 밀링 공정으로 혼합하여 혼합분말을 제조하는 기계적혼합단계와,

상기 혼합분말을 산화분위기에서 열처리하여 Bi-Te계 복합산화물을 제조하는 산화열처리단계와,

상기 Bi-Te계 복합산화물의 분말 크기를 기계적 밀링 공정을 이용하여 제어하는 기계적분쇄단계와,

분쇄된 Bi-Te계 복합산화물을 환원열처리하여 열전재료를 형성하는 환원열처리단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 불순물제거단계는,

상기 수용액 내부에 포함된 Cu, Fe 등을 포함하는 불순물을 NaSH를 첨가하여제거하는 과정임을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 중화단계는,

상기 수용액 내부에 포함된 NaOH를 제거하고 텔루륨산화물을 형성하는 과정임을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 텔루륨산화물추출단계에서는,

상기 텔루륨산화물 분말의 크기 제어를 위해 SDS 또는 SDBS 중 어느 하나인 계면활성제가 첨가됨을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 기계적혼합단계에서, 텔루륨산화물 분말은 TeO_2이고, 비스무스염은 비스무스 질화물, 비스무스 염화물, 비스무스 황화물 중 하나 이상이 적용되며, 텔루륨과 비스무스는 3:2의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 산화열처리단계는, 상기 비스무스염에 포함된 황산염$(SO_4)^-$, 질산염$(NO_3)^-$, 염소염$(Cl)^-$을 제거하는 과정임을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 상기 산화열처리단계는, 비스무스염을 비스무스산화물로 제조하여 텔루륨산화물과 복합화하는 과정임을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 산화열처리단계는 산소 산소분위기로 350℃의 온도에서 실시됨을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 환원열처리단계는 복합산화물 분말의 환원표면적을 넓힐 수 있는 유동상로를 사용하는 공정임을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 환원열처리단계는 수소분위기에서 350℃이하의 온도에서 가열하여 텔루륨의 휘발량이 최소화되도록 하는 과정임을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 환원열처리단계에서 제조된 열전재료는 Bi_2Te_3 상을 가지는 분말 형태임을 특징으로 하는 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광석에서 구리(Cu) 추출시에 부산물로 발생하는 텔루륨-수산화나트륨(NaOH) 용액에서 텔루륨 산화물(TeO_2)을 추출하고, 이를 비스무스염과 기계적 밀링 후 산화/하소하여 Bi산화물과 Te산화물로 이루어진 복합산화물을 제조한 후 환원열처리에 의해 비스무스와 텔루륨으로 이루어진 열전재료(Bi_2Te_3)를 제조할 수 있도록 한 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 열전재료란 재료 양단 간에 온도차를 주었을 때 전기에너지가 생기고 반대로 재료에 전기에너지를 주었을 때 재료 양단 간에 온도차가 생기는 에너지 변환 재료이다.

[0003] 열전재료는 19세기 초에 열전현상인 지백효과(Seebeck effect), 펠티에효과(Peltier effect), 톰슨효과(Thomson effect) 등이 발견 후, 1930년대 후반부터 반도체의 발전과 더불어 열전 성능지수가 높은 열전재료로 개발되어 최근에는 열전 발전을 이용한 산간 벽지용, 우주용, 군사용 등의 특수 전원장치로의 사용과 열전 냉각을 이용한 반도체 레이저 다이오드, 적외선 검출소자 등에서의 정밀한 온도제어나 컴퓨터 관련 소형 냉각기와, 광통신레이저 냉각장치, 냉온수기의 냉각장치, 반도체 온도조절장치, 열교환기 등에 사용되고 있다.

[0004] 열전재료의 가장 유망한 실용화소재로 가장 널리 알려진 Bismuth Telluride (Bi_2Te_3)의 핵심원료는 비스무스(Bi)와 텔루륨(Te)이다. 두 금속 원소 중 텔루륨(Te)은 특히 세계적으로 매장량이 적어 자원선진국의 채굴량이 적고 원재료 가격도 높아 백금에 버금가는 가격으로 수입되고 있다.

[0005] 또한 기존에는 원소재인 Bi와 Te의 잉곳을 용융, 분쇄하여 분말형태로 제조한 후 이를 다시 소결하는 방법으로 열전소재를 제조하였다. 따라서, 제조공정이 복잡하고 잉곳 제조, 제조된 잉곳의 용융 및 분쇄과정에서의 불순물 혼입문제. 어려운 입도제어 문제 등이 여전히 해결과제로 남아있다.

[0006] 그러나 원광석 단계에서 바로 열전원소재를 추출하고 이를 원하는 열전분말소재로 제조한다면 상기 문제를 상당히 해결할 수 있을 것으로 판단되며, 원소재의 혼합시에도 값이 싸고 공정처리동안 순도가 높아지는 염상태의 분말을 사용함으로서 최종적으로 Bi와 Te만으로 이루어진 합금분말 상태로 제조하여 제조공정 간소화와 원소재 재료비의 원가절감을 이루어낼 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 보다 구체적으로는, 광석에서 구리(Cu) 추출시에 발생하는 부산물인 수산화나트륨(NaOH) 용액에 포함된 텔루륨을 산화물 형태로 추출하고, 비스무스염과의 기계적

밀링공정에 의해 복합산화물을 제조한 후 이를 환원처리함으로써 최종적으로 비스무스와 텔루륨으로 이루어진 열전재료를 제조할 수 있도록 한 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법은, 광석에서 구리(Cu) 추출시 생성된 부산물인 텔루륨을 포함한 수용액을 준비하는 재료준비단계와, 상기 수용액에 포함된 불순물을 제거하는 불순물제거단계와, 상기 불순물이 제거된 수용액에 HNO_3 와 H_2SO_4 중 하나 이상을 투입하여 수용액을 중화하는 중화단계와, 중화된 수용액에서 반응하여 형성된 텔루륨산화물 분말을 추출하는 텔루륨산화물추출단계와, 상기 텔루륨산화물분말과 비스무스염을 기계적 밀링 공정으로 혼합하여 혼합분말을 제조하는 기계적 혼합단계와, 상기 혼합분말을 산화분위기에서 열처리하여 Bi-Te계 복합산화물을 제조하는 산화열처리단계와, 상기 Bi-Te계 복합산화물의 분말 크기를 기계적 밀링 공정을 이용하여 제어하는 기계적분쇄단계와, 분쇄된 Bi-Te계 복합산화물을 환원열처리하여 열전재료를 형성하는 환원열처리단계로 이루어진다.

[0009] 상기 불순물제거단계는, 상기 수용액 내부에 포함된 Cu, Fe 등을 포함하는 불순물을 NaSH를 첨가하여 제거하는 과정임을 특징으로 한다.

[0010] 상기 중화단계는, 상기 수용액 내부에 포함된 NaOH를 제거하고 텔루륨산화 물을 형성하는 과정임을 특징으로 한다.

[0011] 상기 텔루륨산화물추출단계에서는, 상기 텔루륨산화물 분말의 크기 제어를 위해 SDS 또는 SDBS 중 어느 하나인 계면활성제가 첨가됨을 특징으로 한다.

[0012] 상기 기계적혼합단계에서, 텔루륨산화물 분말은 TeO_2이고, 비스무스염은 비스무스 질화물, 비스무스 염화물, 비스무스 황화물 중 하나 이상이 적용되며, 텔루륨과 비스무스는 3:2의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 산화열처리단계는, 상기 비스무스염에 포함된 황산염$(SO_4)^-$, 질산염$(NO_3)^-$, 염소염$(Cl)^-$을 제거하는 과정임을 특징으로 한다.

[0014] 상기 산화열처리단계는, 비스무스염을 비스무스산화물로 제조하여 텔루륨산화물과 복합화하는 과정임을 특징으로 한다.

[0015] 상기 산화열처리단계는 산소 산소분위기로 350℃의 온도에서 실시됨을 특징으로 한다.

[0016] 상기 환원열처리단계는 복합산화물 분말의 환원표면적을 넓힐 수 있는 유동상로를 사용하는 공정임을 특징으로 한다.

[0017] 상기 환원열처리단계는 수소분위기에서 350℃이하의 온도에서 가열하여 텔루륨의 휘발량이 최소화되도록 하는 과정임을 특징으로 한다.

[0018] 상기 환원열처리단계에서 제조된 열전재료는 Bi_2Te_3 상을 가지는 분말 형태임을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0019] 이상 설명한 바와 같이 본 발명에서는, 광석에서 구리(Cu) 추출시에 발생하는 부산물인 수산화나트륨(NaOH) 용액에 포함된 텔루륨산화물을 추출하여 이를 비스무스염과 혼합 및 반응시켜 2원계 또는 3원계 열전분말을 제조할 수 있도록 하였다.

[0020] 따라서, 광석 제련시에 생성된 텔루륨이 포함된 부산물을 폐기하지 않고 재활용하여 열전분말의 제조가 가능하므로 기존 잉곳을 구매하여 재용융하여 다단계로 분쇄하는 방법에 비해 제조원가를 절감할 수 있으며, 자원 재활용률을 극대화할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1 은 본 발명에 의한 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법을 나타낸 공정 순서도.

도 2a 는 본 발명 중 중화단계 후 제조된 텔루륨 산화물 분말을 나타낸 SEM 사진.

도 2b 는 본 발명 중 중화단계 후 제조된 텔루륨 산화물 분말의 원소 성분 분석결과를 나타낸 표.

도 2c 는 본 발명 중 중화단계 후 제조된 텔루륨 산화물 분말의 상분석결과를 나타낸 XRD 그래프.

도 2d 는 본 발명 중 중화단계시 투입된 SDS계면활성제에 의해 입자크기가 50㎚급으로 제어된 텔루륨산화물 분말을 나타낸 SEM사진

도 3a 는 본 발명의 실시예에 의한 열전재료 제조방법에 따라 산화열처리 및 밀링 후 제조된 열전분말을 나타낸 SEM사진

도 3b 는 본 발명의 실시예에 의한 열전재료 제조방법에 따라 산화열처리 및 밀링 후 제조된 열전분말의 상분석 결과를 나타낸 XRD그래프

도 4a 는 본 발명의 실시예에 의한 열전재료 제조방법에 따라 환원 열처리 후 제조된 열전분말을 나타낸 SEM사진

도 4b 는 본 발명의 실시예에 의한 열전재료 제조방법에 따라 환원 열처리 후 제조된 열전분말의 상분석 결과를 나타낸 XRD그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서는 첨부된 도 1을 참조하여 본 발명에 의한 열전재료의 제조방법을 설명한다.

[0023] 도 1에는 본 발명에 의한 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법을 나타낸 공정 순서도가 도시되어 있다.

[0024] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 기계-화학반응에 의한 열전재료 제조방법을 개략적으로 설명하면, 광산에서 수거된 광석으로부터 구리원광석을 추출하는 과정에서 생성되는 부산물인 수용액으로부터 텔루륨산화물을 추출하고, 이렇게 추출된 텔루륨산화물을 비스무스염과 혼합한 후 산화열처리, 분쇄 및 환원열처리를 순차적으로 실시함으로써 열전재료인 Bi_2Te_3 가 얻어지도록 하는 것이다.

[0025] 이를 위해 상기 열전재료는, 광석에서 구리(Cu) 추출시 생성된 부산물인 텔루륨을 포함한 수용액을 준비하는 재료준비단계(S100)와, 상기 수용액에 NaSH를 투입하여 구리나 철 등의 금속불순물을 침전시키는 불순물제거단계(S200)와, 불순물이 제거된 상기 수용액에 HNO_3 와 H_2SO_4 중 하나 이상을 투입하여 수용액을 중화하는 중화단계(S300)와, 중화된 수용액에 환원제 및 계면활성제를 첨가하여 텔루륨산화물분말을 추출하는 텔루륨산화물추출단계(S400)와, 상기 텔루륨산화물분말과 비스무스염을 기계적 밀링 공정으로 혼합하여 혼합분말을 제조하는 기계적혼합단계(S500)와, 상기 혼합분말을 산화분위기에서 열처리하여 Bi-Te계 복합산화물을 제조하는 산화열처리단계(S500)와, 상기 Bi-Te계 복합산화물의 분말 크기를 기계적 밀링 공정을 이용하여 제어하는 기계적분쇄단계(S600)와, 분쇄된 Bi-Te계 복합산화물을 환원열처리하여 열전재료를 형성하는 환원열처리단계(S700)를 거쳐 제조된다.

[0026] 상기 재료준비단계(S100)에서 구리제련과정을 거친 수용액 내부에는 NaOH가 다량 포함되어 있으며, 구리(Cu)와 철(Fe) 및 텔루륨(Te)도 함께 용해되어 있다.

[0027] 이렇게 텔루륨과 NaOH가 포함되어 있는 수용액은 불순물제거단계(S200)를 거쳐 텔루륨만이 포함된 NaOH 용액을 제조하게 된다.

[0028] 상기 불순물제거단계(S200)는 수용액 내부에 포함된 금속인 구리, 철, 텔루륨 등을 침전하기 위한 과정으로, 상기 수용액에는 NaSH를 첨가함으로써 가능하다.

[0029] 보다 구체적으로 살펴보면, 상기 불순물제거단계(S200)는 수용액 내부에 NaSH를 용해시켜 황화물 형성이 용이한 철과 구리를 황화물형태로 추출해내 용액 중에서 침전시킨다. 이때 침전물에는 원광석 용액에 남아있는 구리 및 철 등의 미량원소가 함께 침전된다. 침전물은 필터링을 통해 되며, 침전물이 제거된 용액에는 NaOH와 텔루륨만이 용해된 상태가 된다.

[0030] 이후 텔루륨만 용해된 NaOH 용액에서 텔루륨만을 추출해내기 위해 질산(HNO_3)또는 황산(H_2SO_4)을 투입하는 중화단계(S300)가 실시된다.

[0031] 상기 중화단계(S200)에서 TeO_2는 침전되어 추출 가능하며, 상기 텔루륨 산화물 분말의 입도제어를 위해 수용액과 친화도가 높은 SDS 또는 SDBS 등의 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0032] 상기 중화단계(S200) 이후에는 침전된 텔루륨 산화물 분말을 텔루륨산화물추출단계(S400)를 통해 추출하게

된다. 이때 상기 텔루륨산화물분말은 필터링방법이나 원심분리법을 통해 추출 가능하며, 추출된 텔루륨산화물 분말은 일정 시간 및 온도에서 건조됨이 바람직하다.

[0033] 상기 텔루륨산화물추출단계(S400)를 통해 수용액으로부터 추출된 텔루륨(Te)은 TeO_2분말로 분리된 후 기계적혼합단계(S500)를 거치게 된다.

[0034] 상기 기계적혼합단계(S500)는 텔루륨산화물추출단계(S400)에서 만들어진 TeO_2분말과 비스무스계 부산물인 $Bi(SO4)_3$ 분말 또는 Bi 염화물 또는 Bi 질화물과 기계적 밀링 공정으로 혼합하는 과정이다.

[0035] 이때, 상기 TeO_2분말과 비스무스염 분말은 최종적으로 산화물과 염분말 내에 포함된 Te와 Bi가 각각 3:2의 몰비를 갖도록 혼합된다.

[0036] 그리고 기계적혼합단계(S500) 중 발생하는 마찰열로 인해 혼합분말의 일부는 BI-Te계 산화물로 합성되며, 일부는 $Bi(SO_4)_3$-TeO_2 혼합분말 상태로 존재할 수 있다.

[0037] 이후 상기 산화열처리단계(S600)가 실시된다. 상기 산화열처리단계(S600)는 혼합분말을 산화분위기에서 열처리하여 Bi-Te계 복합산화물을 제조하는 과정으로, 비스무스염에 포함된 황산염, 염소염, 질산염을 제거하기 위함이다.

[0038] 즉, 상기 비스무스염은 비스무스계의 부산물인 비스무스황화물 ($Bi(SO_4)_3$)을 기본으로하여 비스무스 염소염($BiCl_3$) 또는 비스무스 질산염($Bi(NO_3)_3$) 이 사용되는데 염중에 포함된 황산기, 질산기, 염소기를 제거하기 위해 상기 혼합분말은 열처리로 내부에 장입되고, 열처리로 내부는 연속적으로 산화분위기가 조성될 수 있도록 공기 또는 산소가 지속적으로 공급되며, 이런 상태에서 350℃로 열처리되어 황산기, 질산기, 염소기가 열에너지에 의해 Bi와 분리되어 제거되며 공급된 산소에 의해 Bi의 산화가 이루어진다.

[0039] 이때 상기 비스무스염에서 유기물등이 열처리로 외부로 배출되어 제거되며, TeO_2와 반응에 의해 Bi-Te계 복합산화물이 제조될 수 있다.

[0040] 이후 상기 기계적분쇄단계(S700)가 실시된다. 상기 기계적분쇄단계(S700)는 Bi-Te계 복합 산화물의 분말 크기를 제어하기 위한 것으로, 기계적 밀링 공정이 적용된다.

[0041] 상기 기계적분쇄단계(S700)에서 크기가 제어된 Bi-Te계 복합산화물은 마지막으로 환원열처리단계(S700)를 거쳐 열전재료를 형성하게 된다.

[0042] 상기 환원열처리단계(S800)는 본 발명의 실시예에서 수소환원 열처리 공정이 적용되었으며, 이에 따라 상기 Bi-Te계 복합산화물은 Bi_2Te_3 상을 가지는 열전재료가 된다.

[0043] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

[0044] [실시예]

[0045] 텔루륨(Te)이 포함된 수용액 500㎖에 2% NaSH를 투입하여 불순물 제거단계(S200)을 실시하였다. 불순물이 제거되고 텔루륨만 녹아있는 NaOH용액 500ml에 60% 황산용액을 투입하여 pH를 5~6 수준으로 맞추어 중화단계(S300)를 실시하였다.

[0046] 이후 텔루륨산화물추출단계(S400)에서 추출된 텔루륨산화물(TeO_2) 분말을 비스무스염인 $Bi(SO_4)_3$ 분말과 3:2의 몰비가 되도록 혼합한 후 기계적 밀링 공법으로 혼합하게 된다 (기계적혼합단계:S500).

[0047] 혼합된 혼합분말은 BI-Te계 산화물과, $Bi(SO_4)_3$-TeO_2 혼합분말 상태로 존재하며, 열처리로에 장입된 후 350℃에서 공기분위기의 산화열처리단계(S600)을 통해 황산염$(SO_4)^-$을 제거하여 Bi-Te계 복합산화물을 제조하였다.

[0048] 상기 Bi-Te계 복합산화물은 기계적 밀링 공정에 의해 분쇄하여 분말크기를 제어한 후(기계적분쇄단계:S700), 수소분위기에서 환원 열처리하여 열전분말을 제조하였다.(환원열처리단계:S800)

[0049] 이와 같은 과정에 따라 만들어진 열전재료는 첨부된 도 2와 같다.

[0050] 즉, 도 2a는 본 발명에 의한 열전재료 제조방법중 텔루륨산화물 추출단계후 제조된 제조된 텔루륨산화물을 나타

낸 SEM사진으로서, 산화물 분말의 크기는 1~2㎛임을 확인할 수 있다.

[0051] 도 2b와 2c는 본 발명에 의한 열전재료 제조방법중 텔루륨 산화물 추출단계후 제조된 텔루륨산화물의 조성을 나타낸 표와 XRD그래프로서 각각 TeO_2상이 명확히 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0052] 조성표에서 Si과 과량의 O는 SEM관찰시 사용된 Si기판에서 나온 것으로 측정오차로 확인되었다. 도 2d는 중화반응단계에서 계면활성제를 첨가하였을 경우 50nm급으로 나노입자화되어 제조된 TeO_2분말을 나타낸 SEM사진이다.

[0053] 또한, 도 3a는 본 발명에 의한 열전재료 제조방법중 산화열처리와 기계적분쇄단계를 거친후 제조된 복합산화물을 나타낸 SEM사진으로서 1차입자의 크기가 수백nm수준으로 제어되었음을 확인할 수 있다.

[0054] 도 3b에서는 복합산화물의 상을 나타낸 XRD 그래프로서 산화물은 Bi_2TeO_5의 복합산화물을 기본으로 TeO_2와 Bi_2O_3가 대표적으로 발견되고 있다. 이를 통해 Bi에 포함되었던 유기물은 완전히 제거되고 TeO_2와 반응을 통해 복합산화물상이 제조되었음을 확인할 수 있다.

[0055] 도 4a는 환원열처리 단계후 제조된 열전분말을 나타낸 SEM사진으로 환원전에 비해 입자크기가 커졌음을 확인할 수 있으며 도4b의 XRD결과에서 확인할 수 있는 바와 같이 Bi_2Te_3상이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0056] 지금까지 설명한 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 구체적인 일예들에 불과하며, 제조 과정상의 온도, 시간, 환원제 및 계면활성제 등의 부피분율 등과 같은 처리 조건 등은 당업자에 의하여 선택적으로 변형가능할 것이다.

부호의 설명

[0057]

S100. 재료준비단계 S200. 불순물제거단계

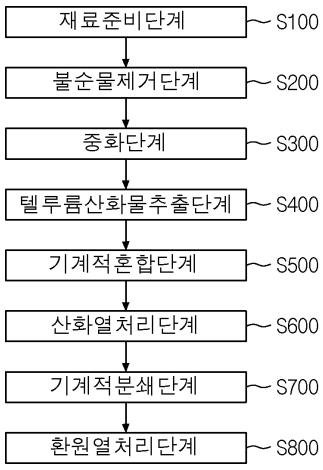
S300. 중화단계 S400. 텔루륨산화물추출단계

S500. 기계적혼합단계 S600. 산화열처리단계

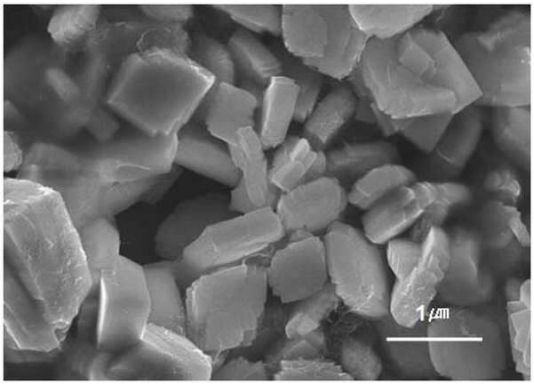
S700. 기계적분쇄단계 S800. 환원열처리단계

도면

도면1



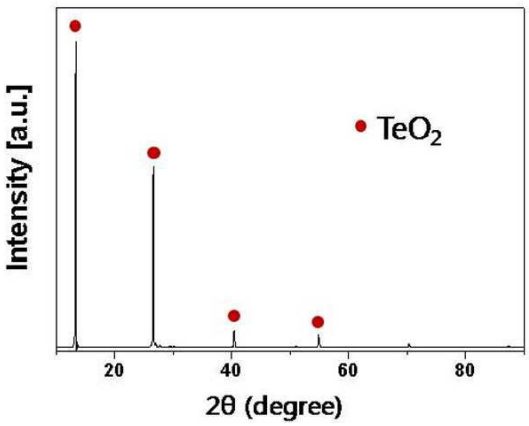
도면2a



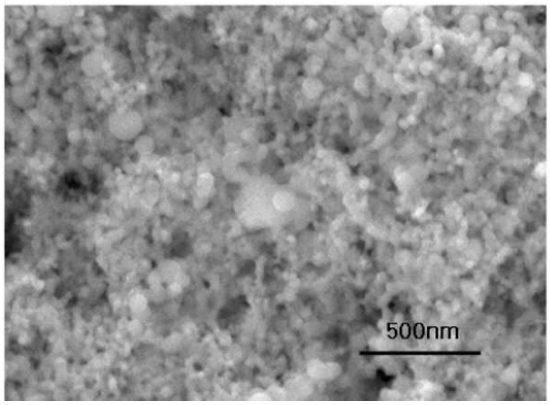
도면2b

원소	질량분율(%)	원자분율 (%)
C K	9.85	30.17
O K	21.06	48.44
Si K	1.44	1.89
Te L	67.64	19.50
Totals	100.00	

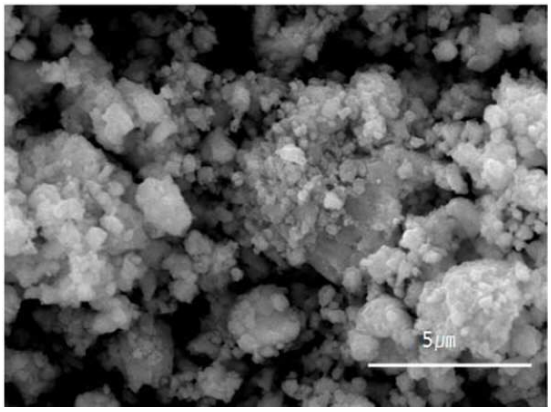
도면2c



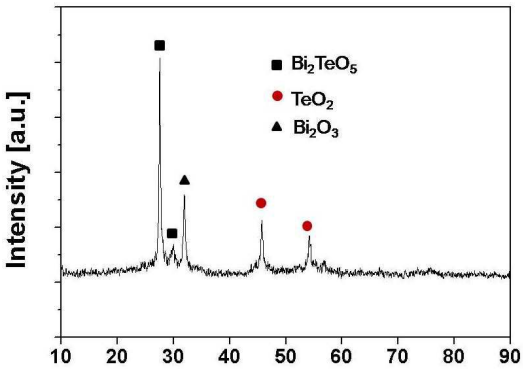
도면2d



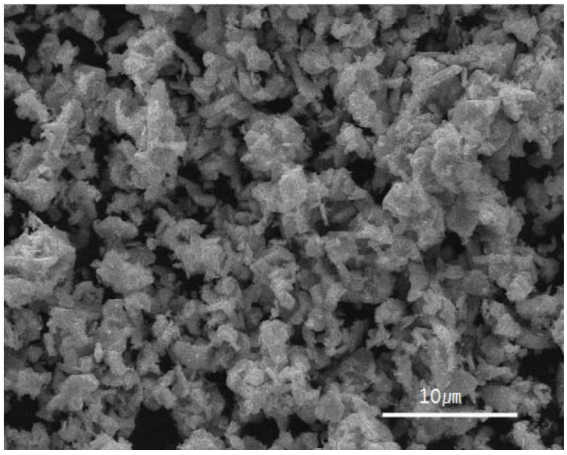
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b

