



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0020588
(43) 공개일자 2018년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/02 (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01) H01L 35/18 (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/14 (2013.01)
H01L 35/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0105173

(22) 출원일자 2016년08월19일

심사청구일자 2016년08월19일

(71) 출원인

한국세라믹기술원

경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 신전로 365 (용당동, 부경대학교)

(72) 발명자

신원호

서울특별시 서초구 청계산로9길 1-12, 605동 205호 (신원동, 서초포레스타6단지)

임영수

부산광역시 수영구 광안해변로15번길 68, 507동 305 (남천동, 뉴비치)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

고길수

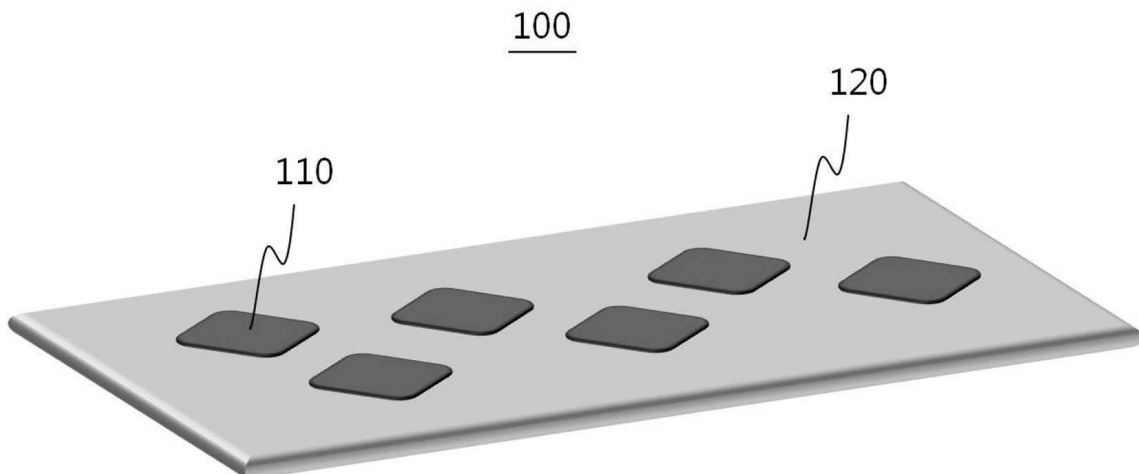
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이종상을 갖는 열전반도체 분말 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과 열전반도체 재료가 복합화된 열전반도체 분말로서, 그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질이 상기 열전반도체 재료에 분산되어 있는 구조를 이루고, 두께보다 길이가 큰 리본 형태의 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 열전반도체 분말은 그래핀계 물질과 열전반도체 재료가 복합화되어 있고, 비표면적이 높은 그래핀계 물질이 함유되어 있으므로 열물성(thermal property)인 열전도도 저감에 의해 열전성능이 향상될 수 있으며, 리본 형태의 형상을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/16 (2013.01)

H01L 35/18 (2013.01)

H01L 35/34 (2013.01)

(72) 발명자

서원선

서울특별시 용산구 이촌로 347, 3동 307호 (서빙고동, 신동아아파트)

이순일

경상남도 창원시 의창구 사림로158번길 26-17 (사림동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10048035

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 핵심소재원천기술개발사업

연구과제명 고차 나노구조 제어를 통한 Pilot Scale급 Bi-Te 열전 에너지 변환소재 기술 개발

기 여 율 60/100

주관기관 희성금속

연구기간 2013.11.01 ~ 2016.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A2A01005929

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(핵심-개인)

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

재

기 여 율 40/100

주관기관 부경대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과 열전반도체 재료가 복합화된 열전반도체 분말로서,

그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질이 상기 열전반도체 재료에 분산되어 있는 구조를 이루고,

두께보다 길이가 큰 리본 형태의 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리본 형태의 형상은 100nm~10 μ m의 두께, 100 μ m~5cm의 폭, 100 μ m~5cm의 길이를 갖는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 열전반도체 재료는 Bi-Te계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계, Bi-Se-Te계, Sb-Se-Te계, Pb-Te계, Bi-Se계, Si-Ge계, Fe-Sb계 및 Co-Sb계 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 열전반도체 재료는 비스무트 안티모니 텔루라이드($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, 여기서 X는 2보다 작은 실수)를 포함하는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 그래핀계 물질은 1~100의 층수와 10nm~10 μ m의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 그래핀계 물질은 상기 열전반도체 재료 대비 0.01~10.0 부피%의 함량으로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 열전반도체 분말은 Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속 성분을 더 포함하며,

상기 금속 성분은 상기 열전반도체 재료 100중량부에 대하여 0.1~50중량부 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말.

청구항 8

(a) 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과, 열전반도체 재료를 혼합하여 복합 원료를 준비하는 단계; 및

(b) 상기 복합 원료를 용융시키고 노즐을 통해 회전하는 휠에 분사하여 급속고화시켜 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 얻는 단계를 포함하며,

상기 열전반도체 분말은 그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질이 상기 열전반도체 재료에 분산되어 있는 구조를 이루고 두께보다 길이가 큰 리본 형태의 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 리본 형태의 형상은 100nm~10 μ m의 두께, 100 μ m~5cm의 폭, 100 μ m~5cm의 길이를 갖는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 열전반도체 재료는 Bi-Te계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계, Bi-Se-Te계, Sb-Se-Te계, Pb-Te계, Bi-Se계, Si-Ge계, Fe-Sb계 및 Co-Sb계 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 열전반도체 재료는 비스무트 안티모니 텔루라이드($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, 여기서 X는 2보다 작은 실수)를 포함하는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 그래핀계 물질은 1~100의 층수와 10nm~10 μ m의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 (a) 단계에서,

상기 열전반도체 재료 대비 0.01~10.0 부피%의 함량으로 상기 그래핀계 물질을 혼합하는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 (a) 단계에서,

Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 더 혼합하여 복합 원료를 준비하며,

상기 금속은 상기 열전반도체 재료 100중량부에 대하여 0.1~50중량부 함유되게 혼합하는 것을 특징으로 하는 이종상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 열전반도체 재료는 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체 재료이고,

상기 잉곳 형태의 열전반도체 재료는 상기 열전반도체 재료의 원료 금속을 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 상기 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 용융하고 급냉하여 얻으며,

상기 (a) 단계에서의 혼합은 밀링에 의한 분쇄 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이중상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 열전반도체 분말 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 그래핀계 물질과 열전반도체 재료가 복합화되어 있고, 비표면적이 높은 그래핀계 물질이 함유되어 있으므로 열전도도 저감에 의해 열전성능이 향상될 수 있으며, 리본 형태의 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 이중상을 갖는 열전반도체 분말 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 열전현상은 독일의 물리학자 티.제이.제벡(T.J. Seebeck)이 처음 발견하였으며, 서로 다른 두 개의 도체로 이루어진 한 회로에서 도체 간의 접점에 다른 온도를 가해주면 전류 또는 전압이 발생하는 현상으로서, 뜨거운 곳에서 차가운 곳으로 이동하는 열흐름이 전류를 발생시키는 것이다. 이러한 현상을 제벡효과(Seebeck Effect)라고 한다.
- [0004] 프랑스의 장 샤를 아타나스 펠티에는 또 하나의 중요한 열전현상을 발견하였는데, 그것은 다른 도체로 이루어진 회로를 통해 직류전류를 흐르게 하면, 전류의 방향에 따라 서로 다른 도체 사이의 접합의 한쪽은 가열되는 반면, 또 다른 한쪽은 냉각되는 현상이다. 이를 펠티에효과(Peltier Effect)라고 한다.
- [0005] 윌리엄 톰슨은 기존의 펠티에효과와 제벡효과가 서로 연관된 것임을 밝혀내고 이들 사이의 상관관계를 정리하였으며, 이 과정에서 단일한 도체로 된 막대기의 양 끝에 전위차가 가해지면 이 도체의 양 끝에서 열의 흡수나 방출이 일어날 것이라는 톰슨효과(Thomson Effect)를 발견하였다.
- [0006] 열전모듈, 펠티어소자, 써모일렉트릭 쿨러(ThermoElectric Cooler; TEC), 써모일렉트릭 모듈(ThermoElectric Module; TEM) 등의 다양한 이름으로 불리고 있는 열전소자는 작은 열 펌프(Heat Pump)(저온의 열원으로부터 열을 흡수하여 고온의 열원에 열을 주는 장치)이다. 열전소자 양단에 직류 전압을 인가하면 열이 흡열부에서 발열부로 이동하게 되며, 따라서 시간이 지남에 따라 흡열부는 온도가 떨어지고 발열부는 온도가 상승하게 된다. 이때 인가전압의 극성을 바꾸면 흡열부와 발열부는 서로 바뀌게 되고 열의 흐름도 반대가 된다.
- [0007] 일반적인 열전소자는 N 타입과 P 타입 열전반도체 소자 1쌍이 기본 단위가 되며, 일반적인 모델의 경우 127쌍의 소자가 사용된다. 직류(DC) 전압을 양단에 인가하면 N 타입에서는 전자(Electron)의 흐름에 따라, P 타입에서는 정공(Hole)의 흐름에 따라 열이 이동하여 흡열부의 온도가 낮아지게 된다. 이는 금속 내의 전자의 퍼텐셜에너지 차이가 있기 때문에 퍼텐셜에너지가 낮은 상태에 있는 금속으로부터 높은 상태에 있는 금속으로 전자가 이동하기 위해서는 외부로부터 에너지를 얻어야 하기 때문에 접점에서 열에너지를 빼앗기고 반대의 경우에는 열에너지가 방출되게 되는 원리이다. 이러한 흡열(냉각)은 전류의 흐름과 써모일렉트릭 커플(thermoelectric couple)(N, P 타입 1쌍)의 수에 비례하게 된다.
- [0008] 현재 사용되어지는 에너지는 화석연료, 석유, 원자력 등으로서 전기에너지의 발생원으로 사용되고 있지만, 자원 에너지의 고갈로 대체 에너지의 개발이 필요하다. 또한, 대부분의 발전기 등의 기계적 에너지를 통하여 전기에너지로 변환되지만 이에 대한 에너지의 변환 효율은 일정 한계(예컨대, 40%)를 넘기 어려운 상황이다. 최근에는 이러한 에너지 문제로 열전소자를 이용한 열전발전과 열전소자를 사용한 폐열에너지의 재활용 등의 장점을 갖는 열전발전 기술이 새로운 관심 분야로 대두되고 있다.
- [0009] 그러나, 열전소자는 낮은 열전 재료(열전 소재) 물성으로 인하여 사용 잠재력 대비 낮은 이용률을 나타내고 있

으며, 따라서 새로운 열전 재료에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-1992-7002798호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 그래핀계 물질과 열전반도체 재료가 복합화되어 있고, 비표면적이 높은 그래핀계 물질이 함유되어 있으므로 열전도도 저감에 의해 열전성능이 향상될 수 있으며, 리본 형태의 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 이중상을 갖는 열전반도체 분말 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 이중상을 갖는 열전반도체 분말은, 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과 열전반도체 재료가 복합화된 열전반도체 분말로서, 그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질이 상기 열전반도체 재료에 분산되어 있는 구조를 이루고, 두께보다 길이가 큰 리본 형태의 형상을 갖는다.

[0015] 상기 리본 형태의 형상은 100nm~10 μ m의 두께, 100 μ m~5cm의 폭, 100 μ m~5cm의 길이를 갖는 것이 바람직하다.

[0016] 상기 열전반도체 재료는 Bi-Te계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계, Bi-Se-Te계, Sb-Se-Te계, Pb-Te계, Bi-Se계, Si-Ge계, Fe-Sb계 및 Co-Sb계 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 열전반도체 재료는 비스무트 안티모니 텔루라이드(Bi_xSb_{2-x}Te₃, 여기서 X는 2보다 작은 실수)를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 그래핀계 물질은 1~100의 층수와 10nm~10 μ m의 크기를 갖는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 그래핀계 물질은 상기 열전반도체 재료 대비 0.01~10.0 부피%의 함량으로 함유되어 있는 것이 바람직하다.

[0020] 상기 열전반도체 분말은 Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속 성분을 더 포함할 수 있으며, 상기 금속 성분은 상기 열전반도체 재료 100중량부에 대하여 0.1~50중량부 함유되어 있는 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명의 이중상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법은, (a) 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과, 열전반도체 재료를 혼합하여 복합 원료를 준비하는 단계 및 (b) 상기 복합 원료를 용융시키고 노즐을 통해 회전하는 휠에 분사하여 급속고화시켜 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 얻는 단계를 포함하며, 상기 열전반도체 분말은 그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질이 상기 열전반도체 재료에 분산되어 있는 구조를 이루고 두께보다 길이가 큰 리본 형태의 형상을 갖는다.

[0022] 상기 리본 형태의 형상은 100nm~10 μ m의 두께, 100 μ m~5cm의 폭, 100 μ m~5cm의 길이를 갖는 것이 바람직하다.

[0023] 상기 열전반도체 재료는 Bi-Te계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계, Bi-Se-Te계, Sb-Se-Te계, Pb-Te계, Bi-Se계, Si-Ge계, Fe-Sb계 및 Co-Sb계 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 열전반도체 재료는 비스무트 안티모니 텔루라이드(Bi_xSb_{2-x}Te₃, 여기서 X는 2보다 작은 실수)를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 그래핀계 물질은 1~100의 층수와 10nm~10 μ m의 크기를 갖는 것이 바람직하다.

- [0026] 상기 (a) 단계에서, 상기 열전반도체 재료 대비 0.01~10.0 부피%의 함량으로 상기 그래핀계 물질을 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 (a) 단계에서, Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 더 혼합하여 복합 원료를 준비할 수 있으며, 상기 금속은 상기 열전반도체 재료 100중량부에 대하여 0.1~50중량부 함유되게 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 열전반도체 재료는 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체 재료일 수 있고, 상기 잉곳 형태의 열전반도체 재료는 상기 열전반도체 재료의 원료 금속을 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 상기 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 용융하고 급냉하여 얻을 수 있으며, 상기 (a) 단계에서의 혼합은 밀링에 의한 분쇄 공정을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 이종상을 갖는 열전반도체 분말에 의하면, 비표면적이 높은 그래핀계 물질이 함유되어 있으므로 열물성(thermal property)인 열전도도 저감에 의해 열전성능이 향상될 수 있다.
- [0031] 그래핀계 물질의 함량이 증가함에 따라 표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양이 증가하게 되며, 그래핀계 물질의 함량을 제어하여 열전반도체 분말을 제조함으로써, 그래핀계 물질의 분포 위치(표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양)를 제어할 수가 있다.
- [0032] Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속(준금속)을 더 혼합하여 열전반도체 분말을 제조함으로써, 그래핀계 물질은 열전반도체 분말의 벌크(bulk) 보다는 표면에 주로 분포되게 되며, Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속(준금속)의 함량을 조절하여 그래핀계 물질의 분포 위치를 제어할 수 있다.
- [0033] 회전 휠의 회전속도가 증가함에 따라 표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양이 증가하게 되며, 회전 휠의 회전속도를 제어하여 열전반도체 분말을 제조함으로써, 그래핀계 물질의 분포 위치(표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양)를 제어할 수가 있다.
- [0034] 본 발명의 이종상을 갖는 열전반도체 분말은 재료의 양단간의 온도차가 주어지면 제벡(Seebeck) 효과에 의해 전압이 발생하는 것을 이용하는 열전발전(Thermoelectric Power Generation)과, 재료의 양단간에 직류전류를 인가하면 한 면이 발열하고 다른 면이 흡열하는 펠티에(Peltier) 효과를 이용하는 열전냉각(Thermoelectric Cooling) 등에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이종상을 갖는 열전반도체 분말을 개략적으로 도시한 도면이다.
- 도 2는 실험예들(실험예 1 내지 실험예 4)에서 사용된 용융스피닝법을 위한 장치를 보여주는 사진이다.
- 도 3은 실험예 1에 따라 제조된 이종상을 갖는 열전반도체 분말을 100원짜리 동전과 비교하여 나타낸 사진이다.
- 도 4a는 실험예 2에 따라 Te 분말을 첨가하지 않고 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이고, 도 4b는 실험예 2에 따라 Te 분말을 10 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 4c는 실험예 2에 따라 Te 분말을 20 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 4d는 실험예 2에 따라 Te 분말을 30 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 4e는 실험예 2에 따라 Te 분말을 40 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 4f는 실험예 2에 따라 Te 분말을 50 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 5는 실험예 2에서 Te 분말의 함량에 따라 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 커버리지(coverage)를 보여주는 그래프이다.
- 도 6a는 실험예 3에 따라 환원된 산화그래핀(rGO)을 0.1 부피% 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 6b는 실험예 3에 따라 환원된 산화그래핀(rGO)을 0.2 부피% 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 6c는 실험예 3에 따라 환원된 산화그래핀(rGO)을 0.4 부피% 첨가하여

얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 7은 실험예 3에서 환원된 산화그래핀(rGO)의 함량에 따라 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 커버리지(coverage)를 보여주는 그래프이다.

도 8a는 실험예 4에 따라 휠(wheel)의 회전속도를 1000 rpm으로 하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 8b는 실험예 4에 따라 휠(wheel)의 회전속도를 2000 rpm으로 하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 8c는 실험예 3에 따라 휠(wheel)의 회전속도를 4000 rpm으로 하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 9는 실험예 4에서 휠(wheel)의 회전속도에 따라 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 커버리지(coverage)를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.
- [0038] 본 발명은 재료의 양단간의 온도차가 주어지면 제벡(Seebeck) 효과에 의해 전압이 발생하는 것을 이용하는 열전발전(Thermoelectric Power Generation)과, 재료의 양단간에 직류전류를 인가하면 한 면이 발열하고 다른 면이 흡열하는 펠티에(Peltier) 효과를 이용하는 열전냉각(Thermoelectric Cooling) 등에 응용될 수 있는 이중상을 갖는 열전반도체 분말 및 그 제조방법을 제시한다.
- [0039] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중상을 갖는 열전반도체 분말은, 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과 열전반도체 재료가 복합화된 열전반도체 분말로서, 그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질이 상기 열전반도체 재료에 분산되어 있는 구조를 이루고, 두께보다 길이가 큰 리본 형태의 형상을 갖는다.
- [0040] 상기 리본 형태의 형상은 100nm~10 μ m의 두께, 100 μ m~5cm의 폭, 100 μ m~5cm의 길이를 갖는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 열전반도체 재료는 Bi-Te계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계, Bi-Se-Te계, Sb-Se-Te계, Pb-Te계, Bi-Se계, Si-Ge계, Fe-Sb계 및 Co-Sb계 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 열전반도체 재료는 비스무트 안티모니 텔루라이드(Bi_xSb_{2-x}Te₃, 여기서 X는 2보다 작은 실수)를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 그래핀계 물질은 1~100의 층수와 10nm~10 μ m의 크기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 그래핀계 물질은 상기 열전반도체 재료 대비 0.01~10.0 부피%의 함량으로 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 열전반도체 분말은 Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속 성분을 더 포함할 수 있으며, 상기 금속 성분은 상기 열전반도체 재료 100중량부에 대하여 0.1~50중량부 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0046] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법은, (a) 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과, 열전반도체 재료를 혼합하여 복합 원료를 준비하는 단계 및 (b) 상기 복합 원료를 용융시키고 노즐을 통해 회전하는 휠에 분사하여 급속고화시켜 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 얻는 단계를 포함하며, 상기 열전반도체 분말은 그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질이 상기 열전반도체 재료에 분산되어 있는 구조를 이루고 두께보다 길이가 큰 리본 형태의 형상을 갖는다.
- [0047] 상기 리본 형태의 형상은 100nm~10 μ m의 두께, 100 μ m~5cm의 폭, 100 μ m~5cm의 길이를 갖는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 열전반도체 재료는 Bi-Te계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계, Bi-Se-Te계, Sb-Se-Te계, Pb-Te계, Bi-Se계, Si-Ge계, Fe-Sb계 및 Co-Sb계 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 열전반도체 재료는 비스무트 안티모니 텔루라이드(Bi_xSb_{2-x}Te₃, 여기서 X는 2보다 작은 실수)를 포함할 수

있다.

- [0050] 상기 그래핀계 물질은 1~100의 층수와 10nm~10 μ m의 크기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 (a) 단계에서, 상기 열전반도체 재료 대비 0.01~10.0 부피%의 함량으로 상기 그래핀계 물질을 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 (a) 단계에서, Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 더 혼합하여 복합 원료를 준비할 수 있으며, 상기 금속은 상기 열전반도체 재료 100중량부에 대하여 0.1~50중량부 함유되게 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 열전반도체 재료는 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체 재료일 수 있고, 상기 잉곳 형태의 열전반도체 재료는 상기 열전반도체 재료의 원료 금속을 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 상기 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 용융하고 급냉하여 얻을 수 있으며, 상기 (a) 단계에서의 혼합은 밀링에 의한 분쇄 공정을 포함할 수 있다.
- [0054] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중상을 갖는 열전반도체 분말 및 그 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0055] 제백 효과를 이용한 열전발전은 신뢰성이 높고, 출력 안정성이 높을 뿐만 아니라 이산화탄소(CO₂)를 발생하지 않는 발전이므로 친환경적이고, 펠티에 효과를 이용한 열전냉각은 정밀 온도 제어가 가능하고, 응답속도가 빠르며, 소음이 나지 않을 뿐만 아니라 프레온 가스를 방생하지 않는 냉각이므로 친환경적이다.
- [0056] 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 열전소자는 낮은 열전 재료(열전 소재) 물성으로 인하여 사용 잠재력 대비 낮은 이용률을 나타내고 있다.
- [0057] 열전 재료의 성능을 평가하는 매개변수가 필요한데, 이를 성능지수 Z(Figure of Merit)로 표현할 수 있으며, 성능지수 Z는 아래의 수학적 식 1로 나타낼 수 있다.

수학적 식 1

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho K}$$

- [0058]
- [0059] 위의 수학적 식 1에서 α 는 제백(Seebeck) 계수이고, ρ 는 전기 비저항이며, K는 열전도율이다.
- [0060] 위의 수학적 식 1에 나타난 바와 같이, 열전재료의 특성은 제백 계수가 높을수록, 즉 출력전압이 클수록, 전기 비저항이 낮을수록, 열전도율이 낮을수록 우수하다. 일반적으로는 성능지수 Z값은 직접 사용하기 보다는 이 값에 온도 T를 곱하여 무차원 매개변수 ZT를 만들어 사용하고 있다.
- [0061] 그래핀(graphene)은 흑연을 의미하는 흑연(graphite)과 탄소의 이중결합을 가진 분자를 의미하는 접미사 -ene을 결합해서 만든 용어이다. 그래핀을 구성하고 있는 탄소의 최외각 전자 4개 중 3개는 sp² 혼성 오비탈을 형성하여 강한 공유결합인 σ 결합을 이루며 남은 1개의 전자는 주변의 다른 탄소와 π 결합을 형성하면서 육각형의 벌집 모양 2차원 구조체를 이룬다. 단층 그래핀은 0.34 nm 정도의 두께로 매우 얇으며, 기계적 강도, 열적 그리고 전기적 특성이 매우 우수하고, 유연성과 투명성을 가진다는 장점을 가진다.
- [0062] 그래핀의 파괴 응력은 이론적 한계값인 ~40 N/m 정도이며, 파괴강도는 125 GPa 정도이고, 탄성계수는 강철의 200배 이상인 ~1.0 TPa 정도이다. 이것은 단단한 탄소 결합이 있고 단층에 결합이 존재할 수 없기 때문이다. 또한, 평면 한 축 방향으로 20% 늘어날 수 있으며 이는 다른 어느 결정보다도 매우 큰 값이다. 또한, 온도가 올라감에 따라 그래핀은 2차원 포논(Phonon)에 의해 계속 수축되며, 매우 유연하면서도 강하게 잡아당길 때 잘 균열되는 특징을 동시에 지니고 있다.
- [0063] 그래핀은 실온에서 열전도가 약 5,000 W/m·K로 탄소나노튜브 또는 다이아몬드보다 우수한 열전도 특성을 갖고 있다. 이는 탄소나노튜브보다 50 % 이상 높은 값이며 구리, 알루미늄 같은 금속보다 10배 정도 큰 값이다. 이것은 그래핀이 원자진동을 쉽게 전달할 수 있기 때문이다. 이러한 우수한 열 전도성은 전자의 긴 평균 자유 행로에도 영향을 준다. 반면 그래핀이 적층된 흑연(graphite)의 경우 수직 방향에서는 열전도도(약 100배)가 현저하

게 낮아지는 단점이 있다.

- [0064] 상온에서 그래핀의 최대 전자이동도는 $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이다. 이것은 그래핀의 경우 전자가 움직일 때 방해로 주는 산란의 정도가 매우 작기 때문으로 알려지고 있으며, 이로 인하여 긴 평균자유 행로를 가지게 된다. 따라서 저항이 매우 낮은 구리보다도 35 % 이상 저항이 낮은 값을 지닌다. 또한, 그래핀의 경우 10 % 이상 면적을 늘리거나 접어도 전기전도성을 잃지 않는다.
- [0065] 그래핀은 맨체스터 대학교의 노보셀로브(Novoselov) 박사와 게임(Geim) 교수가 세계 최초로 스카치테이프(Scotch tape)의 접착력을 이용하여 연필심의 흑연에서 그래핀을 분리하는 방법을 발표하면서 널리 알려지게 되었다. 우선 흑연 플레이크(graphite flake), 일반적인 스카치테이프, 그리고 SiO_2 웨이퍼를 준비한다. 준비한 플레이크를 스카치테이프에 올린 후 수 차례 접었다 폈다를 반복한다. 이 과정이 끝난 후 테이프를 SiO_2 웨이퍼에 올린 후 플레이크(flake) 자국이 남아 있는 부분을 문질러 준 후 테이프를 제거하면 한 층의 그래핀 부터 다 층의 그래핀을 얻을 수 있다.
- [0066] 이 방법이 가능한 이유는 그래핀의 원자구조를 살펴보면 알 수 있다. 그래핀은 2차원 평면상으로 3개의 탄소 원자들이 강한 공유결합을 형성하는 반면 수직인 방향으로로는 상대적으로 약한 반데르발스 힘으로 연결되어 있어 층간의 마찰계수가 매우 낮아 스카치테이프의 약한 접착력으로도 분리가 가능하게 되는 것이다. 이렇게 박리된 그래핀은 시료 준비가 매우 간단하고 전기적, 구조적으로 우수한 성질을 보여 그래핀의 기초연구를 빠르게 확산 시키는데 큰 역할을 했다. 하지만, 그 면적이 마이크로미터 수준에 불과하고 수율이 낮아 다양한 응용을 위한 제조방법으로는 한계가 있다.
- [0067] 화학적 박리법은 용매를 기반으로 하여 산화, 환원 반응을 이용한 방법으로 그래핀의 대면적 성장과 대량생산이라는 두 가지 목표에 가장 근접해 있는 방법이다. 산화흑연(graphite oxide)의 제조를 통한 박리를 유도하여 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 제조할 수 있다. 일반적으로 그라파이트옥사이드(graphite oxide)는 물(중류수)에서 분산이 용이하며 극성용매에서 음전하를 띤 박막 플레이트(수십~수백 층으로 이루어진 그라파이트옥사이드)로 존재하게 된다. 분산된 그라파이트옥사이드 박막플레이트를 그래핀옥사이드(graphene oxide)로 형성시키기 위해서 박리과정이 필요하다. 주로 사용되고 있는 박리법은 초음파 분쇄법(ultrasonic agitation)이며, 급속가열(rapid heating)을 통하여 팽창된 그라파이트옥사이드(graphite oxide)의 층을 분리하는 방법도 있다. 그라파이트옥사이드(graphite oxide)는 갈색의 점성 슬러리 형태로 제조되며, 그라파이트옥사이드(graphite oxide), 박리된 박막산화플레이트, 산화되지 않은 흑연(graphite) 조각 및 산화제의 잔류물들로 형성되어 있다. 그라파이트옥사이드(graphite oxide)는 원심분리 등을 통하여 정제과정을 거치게 된다. 정제된 그라파이트옥사이드(graphite oxide)는 초음파 처리를 통하여 그래핀옥사이드(graphene oxide) 형태로 박리되게 된다.
- [0068] 그래핀옥사이드는 환원(reduction)을 통하여 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)의 전기적 특성을 향상시킬 수도 있다.
- [0069] 상술한 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide; GO), 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)은 단일층, 이중층 또는 다층 형태로 이루어진 것일 수 있다. 그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 물질은 예컨대 1~100층의 층수를 가질 수 있다.
- [0070] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중상을 갖는 열전반도체 분말에는 비표면적이 높은 그래핀계 물질이 함유되어 있으므로 열전도도 저감에 의해 열전성능이 향상될 수 있다.
- [0071] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중상을 갖는 열전반도체 분말을 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0072] 도 1을 참조하면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중상을 갖는 열전반도체 분말(100)은, 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질(110)과 열전반도체 재료(120)가 복합화된 분말이다.
- [0073] 그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질(110)이 열전반도체 재료(120)에 분산되어 있는 구조를 이루고, 두께보다 길이가 큰 리본 형태의 형상을 갖는다. 상기 리본 형태의 형상은 $100\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 의 두께, $100\mu\text{m} \sim 5\text{cm}$ 의 폭, $100\mu\text{m} \sim 5\text{cm}$ 의 길이를 갖는 것이 바람직하다.
- [0074] 그래핀계 물질(110)은 1~100의 층수와 $10\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 것이 바람직하다. 그래핀계 물질(110)은 열전반도체 재료(120) 대비 0.01~10.0 부피%의 함량으로 함유되어 있는 것이 바람직하다. 그래핀계 물질의 함량이 증가함에 따라 표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양이 증가하게 되며, 그래핀계 물질의 함량을 제어하여 열전반

도체 분말을 제조함으로써, 그래핀계 물질의 분포 위치(표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양)를 제어할 수가 있다.

[0075] 열전반도체 재료(120)는 Bi-Te계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계, Bi-Se-Te계, Sb-Se-Te계, Pb-Te계, Bi-Se계, Si-Ge계, Fe-Sb계 및 Co-Sb계 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 Bi-Te계 화합물은 Bi_2Te_3 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Bi-Sb-Te계 화합물은 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (여기서 X는 2보다 작은 실수)를 그 예로 들 수 있다. 상기 Sb-Te계 화합물은 Sb_2Te_3 를, AgSbTe_2 , CuSbTe_2 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Bi-Se-Te계 화합물은 $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ (여기서 X는 3보다 작은 실수)를 그 예로 들 수 있다. 상기 Sb-Se-Te계 화합물은 $\text{Sb}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ (여기서 X는 3보다 작은 실수)를 그 예로 들 수 있다. 상기 Pb-Te계 화합물은 PbTe 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Bi-Se계 화합물은 Bi_2Se_3 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Si-Ge계 화합물은 SiGe 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Fe-Sb계 화합물은 $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Co-Sb계 화합물은 CoSb_3 를 그 예로 들 수 있다.

[0076] 열전반도체 재료(120)는 비스무트 안티모니 텔루라이드($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, 여기서 X는 2보다 작은 실수)를 포함할 수 있다.

[0077] 상기 열전반도체 분말(100)은 Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속(준금속) 성분을 더 포함할 수 있으며, 상기 금속(준금속) 성분은 상기 열전반도체 재료 100중량부에 대하여 0.1~50중량부 함유되어 있는 것이 바람직하다. Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속(준금속)을 더 혼합하여 열전반도체 분말(100)을 제조하게 되면, 그래핀계 물질(110)은 열전반도체 분말(100)의 벌크(bulk) 보다는 표면에 주로 분포되게 된다. Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속(준금속)의 함량을 조절하여 그래핀계 물질의 분포 위치를 제어할 수 있다.

[0078] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법은, 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과, 열전반도체 재료를 혼합하여 복합 원료를 준비하는 단계 및 상기 복합 원료를 용융시키고 노즐을 통해 회전하는 휠에 분사하여 급속고화시켜 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 얻는 단계를 포함한다.

[0079] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중상을 갖는 열전반도체 분말의 제조방법에 대하여 더욱 구체적으로 설명한다.

[0080] 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과, 열전반도체 재료를 준비한다.

[0081] 비표면적이 높은 그래핀계 물질이 함유되어 있으므로 열전도도 저감에 의해 열전성능이 향상될 수 있다. 상기 그래핀계 물질은 1~100의 층수와 10nm~10 μm 의 크기를 갖는 것이 바람직하다.

[0082] 상기 열전반도체 재료는 Bi-Te계, Bi-Sb-Te계, Sb-Te계, Bi-Se-Te계, Sb-Se-Te계, Pb-Te계, Bi-Se계, Si-Ge계, Fe-Sb계 및 Co-Sb계 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 Bi-Te계 화합물은 Bi_2Te_3 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Bi-Sb-Te계 화합물은 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (여기서 X는 2보다 작은 실수)를 그 예로 들 수 있다. 상기 Sb-Te계 화합물은 Sb_2Te_3 를, AgSbTe_2 , CuSbTe_2 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Bi-Se-Te계 화합물은 $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ (여기서 X는 3보다 작은 실수)를 그 예로 들 수 있다. 상기 Sb-Se-Te계 화합물은 $\text{Sb}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ (여기서 X는 3보다 작은 실수)를 그 예로 들 수 있다. 상기 Pb-Te계 화합물은 PbTe 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Bi-Se계 화합물은 Bi_2Se_3 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Si-Ge계 화합물은 SiGe 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Fe-Sb계 화합물은 $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ 를 그 예로 들 수 있다. 상기 Co-Sb계 화합물은 CoSb_3 를 그 예로 들 수 있다.

[0083] 상기 열전반도체 재료는 비스무트 안티모니 텔루라이드($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, 여기서 X는 2보다 작은 실수)를 포함할 수 있다.

[0084] 상기 그래핀계 물질과, 열전반도체 재료를 혼합하여 복합 원료를 준비한다. 상기 그래핀계 물질은 상기 열전반도체 재료 대비 0.01~10.0 부피% 혼합하는 것이 바람직하다. 그래핀계 물질의 함량이 증가함에 따라 표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양이 증가하게 되며, 그래핀계 물질의 함량을 제어하여 열전반도체 분말을 제조함으로써, 그래핀계 물질의 분포 위치(표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양)를 제어할 수가 있다.

[0085] 상기 혼합 단계에서, Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속(준금속)을 더 혼합하여 복합 원료를 준비할 수

있으며, 상기 금속은 상기 열전반도체 재료 100중량부에 대하여 0.1~50중량부 함유되게 혼합하는 것이 바람직하다. Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속(준금속)을 더 혼합하여 열전반도체 분말을 제조하게 되면, 그래핀계 물질은 열전반도체 분말의 벌크(bulk) 보다는 표면에 주로 분포되게 되며, Te 및 Se 중에서 선택된 1종 이상의 금속(준금속)의 함량을 조절하여 그래핀계 물질의 분포 위치를 제어할 수 있는 장점이 있다.

[0086] 상기 혼합은 밀링에 의한 분쇄 공정을 포함할 수 있다. 상기 분쇄는 볼 밀링(ball milling), 어트리션 밀링(attrition milling), 고에너지 밀링(high energy milling), 제트 밀링(zet milling), 막자 사발 등에서 분쇄하는 방법 등을 이용할 수 있으며, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니며, 건식으로 분쇄하여 분말을 제조하는 방법으로서 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0087] 이하, 볼밀법에 의한 분쇄 공정을 구체적으로 설명한다. 상기 복합 원료를 볼밀링기(ball milling machine)에 장입하여 혼합한다. 볼 밀링기를 이용하여 일정 속도로 회전시켜 상기 소지 원료를 균일하게 혼합하면서 분쇄한다. 볼 밀에 사용되는 볼은 알루미늄, 지르코니아와 같은 세라믹으로 이루어진 볼을 사용할 수 있으며, 볼은 모두 같은 크기의 것일 수도 있고 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다. 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절하여 목표하는 입자의 크기로 분쇄하면서 혼합한다. 예를 들면, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 1mm~50mm 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 100~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀은 목표하는 입자의 크기 등을 고려하여 1~48시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.

[0088] 상기 열전반도체 재료는 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체 재료일 수 있다. 상기 잉곳 형태의 열전반도체 재료는 상기 열전반도체 재료의 원료 금속을 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 상기 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 용융하고 급냉하여 얻을 수 있다. 이를 더욱 구체적으로 살펴보면, 상기 열전반도체 재료가 Bi-Sb-Te계 화합물($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, 여기서 X는 2보다 작은 실수)일 경우에, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ (여기서 X는 2보다 작은 실수)의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 원료 금속인 Bi, Sb, Te를 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 상기 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 용융 및 냉각하여 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체를 제조할 수 있다. 상기 용융 및 냉각은 900~1200℃ 정도의 온도에서 10분~48시간 동안 용융한 후, 안정화를 위해 용융 온도보다 낮은 500~700℃ 정도의 온도에서 10분~12시간 유지하고, 물을 이용하여 급냉(quenching)하는 공정으로 이루어질 수 있다. 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체 재료일 경우에 밀링에 의한 분쇄 공정을 포함할 수 있다.

[0089] 용융스피닝법(melt spinning method)을 이용하여 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 얻는다. 상기 용융스피닝법(melt spinning method)은 원료를 용융시키고 노즐을 통해 고속으로 회전하는 휠(wheel)에 분출시켜(또는 낙하시켜) 급속고화시키는 방법이다. 용융스피닝법을 위한 장치는, 원료를 담아 용융시키기 위한 용융로와, 상기 용융로 주위에 구비된 가열수단과, 용융로의 상부에 구비되어 용융물에 압력을 가하여 상기 노즐로 압출시키기 위한 압력공급수단과, 상기 용융로의 하부에 구비되어 용융물을 분출시키기 위한 노즐과, 상기 노즐을 통해 분사되는(낙하되는) 용융물을 급속고화시켜 리본 형태의 형상으로 만들기 위해 상기 노즐 하부에 구비된 회전 휠을 포함한다. 상기 챔버를 진공 분위기로 만들기 위한 로터리 펌프 등이 구비될 수도 있다. 상기 용융로, 상기 노즐 및 상기 회전 휠은 진공 챔버 내에 마련된다. 상기 진공 챔버 내로 아르곤(Ar)과 같은 불활성 가스가 공급된다. 상기 진공 챔버 내의 압력은 0.001~0.95 bar 정도일 수 있다. 상기 휠(wheel)은 구리(Cu) 등의 금속 또는 금속합금 재질로 이루어질 수 있으며, 100~5000rpm 정도의 속도로 회전한다. 상기 휠(wheel) 내부에는 저온을 유지하기 위해 냉각수가 연결되어 있을 수 있다. 회전 휠의 회전속도가 증가함에 따라 표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양이 증가하게 되며, 회전 휠의 회전속도를 제어하여 열전반도체 분말을 제조함으로써, 그래핀계 물질의 분포 위치(표면에 분포하는 그래핀계 물질의 양)를 제어할 수가 있다. 이러한 용융스피닝법을 위한 장치는 상업적으로 판매되고 있는 것을 사용할 수 있다.

[0090] 상술한 용융스피닝법을 이용하여 상기 복합 원료를 용융시키고 노즐을 통해 회전하는 휠에 분사하여 급속고화(rapid solidification)시켜 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 얻을 수가 있다.

[0091] 이와 같이 제조된 열전반도체 분말은 그래핀(graphene), 그래핀옥사이드(graphene oxide) 및 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide) 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질과 열전반도체 재료가 복합화된 이중상을 갖는 열전반도체 분말로서, 그래핀, 그래핀옥사이드 및 환원된 산화그래핀 중에서 선택된 1종 이상의 그래핀계 물질이 상기 열전반도체 재료에 분산되어 있는 구조를 이루고, 두께보다 길이가 큰 리본 형태의 형상을 갖는다. 상기 리본 형태의 형상은 100nm~10 μm 의 두께, 100 μm ~5cm의 폭, 100 μm ~5cm의 길이를 갖는 것이 바람직하다.

[0092] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예들을 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예들에 의하여 본 발명이 한

정되는 것은 아니다.

[0093] <실험예 1>

[0094] $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 원료 금속인 Bi, Sb, Te를 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 상기 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 용융 및 냉각하여 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체를 제조하였다. 원료 금속의 총량은 20g 이었다. 상기 용융 및 냉각은 1000°C 에서 6시간 용융 후, 700°C 에서 3시간 유지하고, 상온의 물을 이용하여 급냉(quenching)시켰다.

[0095] 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 10g과, 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)을 준비한 후, 막자 사발을 이용하여 10분 동안 균일하게 분쇄하여 복합 원료를 준비하였다. 상기 환원된 산화그래핀(rGO)은 상기 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 대비 0.1 부피%를 혼합하였다. 용융스피닝법(melt spinning method)을 이용하여 상기 복합 원료를 용융시키고 노즐을 통해 회전하는 휠에 분사하여 급속고화시켜 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 합성하였다. 상기 용융스피닝법에서 진공 챔버 내에서 상기 복합 원료를 용융시킨 후, 노즐을 통하여 회전하는 Cu 휠에 분출시켰다. 상기 챔버 내부는 아르곤 분위기이며, 상기 챔버 압력은 0.4bar 이고, 상기 Cu 휠(wheel)의 회전 속도는 2000rpm이었다. 도 2는 실험예들(실험예 1 내지 실험예 4)에서 사용된 용융스피닝법을 위한 장치를 보여주는 사진이다.

[0096] 도 3은 실험예 1에 따라 제조된 이중상을 갖는 열전반도체 분말을 100원짜리 동전과 비교하여 나타낸 사진이다.

[0098] <실험예 2>

[0099] $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 원료 금속인 Bi, Sb, Te를 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 상기 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 용융 및 냉각하여 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체를 제조하였다. 원료 금속의 총량은 20g 이었다. 상기 용융 및 냉각은 1000°C 에서 6시간 용융 후, 700°C 에서 3시간 유지하고, 상온의 물을 이용하여 급냉(quenching)시켰다.

[0100] 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 10g과, Te 분말, 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)을 준비한 후, 막자 사발을 이용하여 10분 동안 균일하게 분쇄하여 복합 원료를 준비하였다. 상기 환원된 산화그래핀(rGO)은 상기 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 대비 0.1 부피%를 혼합하였다. 상기 Te 분말은 상기 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 100중량부에 대하여 각각 0, 10, 20, 30, 40, 50 중량부를 혼합하였다. 용융스피닝법(melt spinning method)을 이용하여 상기 복합 원료를 용융시키고 노즐을 통해 회전하는 휠에 분사하여 급속고화시켜 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 합성하였다. 상기 용융스피닝법에서 진공 챔버 내에서 상기 복합 원료를 용융시킨 후, 노즐을 통하여 회전하는 Cu 휠에 분출시켰다. 상기 챔버 내부는 아르곤 분위기이며, 상기 챔버 압력은 0.4bar 이고, 상기 Cu 휠(wheel)의 회전 속도는 2000rpm이었다.

[0101] 도 4a는 실험예 2에 따라 Te 분말을 첨가하지 않고 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이고, 도 4b는 실험예 2에 따라 Te 분말을 10 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 4c는 실험예 2에 따라 Te 분말을 20 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 4d는 실험예 2에 따라 Te 분말을 30 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 4e는 실험예 2에 따라 Te 분말을 40 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 4f는 실험예 2에 따라 Te 분말을 50 중량부 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도 5는 실험예 2에서 Te 분말의 함량에 따라 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 커버리지(coverage)를 보여주는 그래프이다.

[0102] 도 4a 내지 도 5를 참조하면, Te 분말의 함량이 증가함에 따라 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 양도 많아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, Te 분말의 함량이 50 중량부인 경우에는 40 중량부인 경우에 비하여 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 양이 작아지는 것으로 나타났다.

[0104] <실험예 3>

- [0105] $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 원료 금속인 Bi, Sb, Te를 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 상기 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 용융 및 냉각하여 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체를 제조하였다. 원료 금속의 총량은 20g 이었다. 상기 용융 및 냉각은 1000℃에서 6시간 용융 후, 700℃에서 3시간 유지하고, 상온의 물을 이용하여 급냉(quenching)시켰다.
- [0106] 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 10g과, Te 분말, 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)을 준비한 후, 막자 사발을 이용하여 10분 동안 균일하게 분쇄하여 복합 원료를 준비하였다. 상기 환원된 산화그래핀(rGO)은 상기 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 대비 각각 0.1, 0.2, 0.4 부피%를 혼합하였다. 상기 Te 분말은 상기 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 100중량부에 대하여 25 중량부를 혼합하였다. 용융스피닝법(melt spinning method)을 이용하여 상기 복합 원료를 용융시키고 노즐을 통해 회전하는 휠에 분사하여 급속고화시켜 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 합성하였다. 상기 용융스피닝법에서 진공 챔버 내에서 상기 복합 원료를 용융시킨 후, 노즐을 통하여 회전하는 Cu 휠에 분출시켰다. 상기 챔버 내부는 아르곤 분위기이며, 상기 챔버 압력은 0.4bar 이고, 상기 Cu 휠(wheel)의 회전 속도는 1000rpm이었다.
- [0107] 도 6a는 실험예 3에 따라 환원된 산화그래핀(rGO)을 0.1 부피% 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 6b는 실험예 3에 따라 환원된 산화그래핀(rGO)을 0.2 부피% 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 6c는 실험예 3에 따라 환원된 산화그래핀(rGO)을 0.4 부피% 첨가하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도 7은 실험예 3에서 환원된 산화그래핀(rGO)의 함량에 따라 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 커버리지(coverage)를 보여주는 그래프이다.
- [0108] 도 6a 내지 도 7을 참조하면, 환원된 산화그래핀(rGO)의 함량이 증가함에 따라 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 양도 많아지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0110] <실험예 4>
- [0111] $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 의 조성식을 가지는 열전반도체가 얻어지도록 원료 금속인 Bi, Sb, Te를 조성비에 맞게 혼합하여 혼합물을 준비하고, 상기 혼합물을 석영 튜브(quartz tube)에 넣고 진공 실링(vacuum sealing)한 후, 용융 및 냉각하여 잉곳(ingot) 형태의 열전반도체를 제조하였다. 원료 금속의 총량은 20g 이었다. 상기 용융 및 냉각은 1000℃에서 6시간 용융 후, 700℃에서 3시간 유지하고, 상온의 물을 이용하여 급냉(quenching)시켰다.
- [0112] 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 10g과, Te 분말, 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)을 준비한 후, 막자 사발을 이용하여 10분 동안 균일하게 분쇄하여 복합 원료를 준비하였다. 상기 환원된 산화그래핀(rGO)은 상기 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 대비 0.1 부피%를 혼합하였다. 상기 Te 분말은 상기 잉곳 형태의 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 100중량부에 대하여 30 중량부를 혼합하였다. 용융스피닝법(melt spinning method)을 이용하여 상기 복합 원료를 용융시키고 노즐을 통해 회전하는 휠에 분사하여 급속고화시켜 리본 형태의 형상을 갖는 열전반도체 분말을 합성하였다. 상기 용융스피닝법에서 진공 챔버 내에서 상기 복합 원료를 용융시킨 후, 노즐을 통하여 회전하는 Cu 휠에 분출시켰다. 상기 챔버 내부는 아르곤 분위기이며, 상기 챔버 압력은 0.4bar 이고, 상기 Cu 휠(wheel)의 회전 속도는 각각 1000, 2000, 4000 rpm이었다.
- [0113] 도 8a는 실험예 4에 따라 휠(wheel)의 회전속도를 1000 rpm으로 하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이며, 도 8b는 실험예 4에 따라 휠(wheel)의 회전속도를 2000 rpm으로 하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 8c는 실험예 3에 따라 휠(wheel)의 회전속도를 4000 rpm으로 하여 얻은 열전반도체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도 9는 실험예 4에서 휠(wheel)의 회전속도에 따라 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 커버리지(coverage)를 보여주는 그래프이다.
- [0114] 도 8a 내지 도 9를 참조하면, 휠(wheel)의 회전속도가 증가함에 따라 열전반도체 분말의 표면에 분포하는 환원된 산화그래핀(rGO)의 양도 많아지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0116] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능

하다.

부호의 설명

[0118]

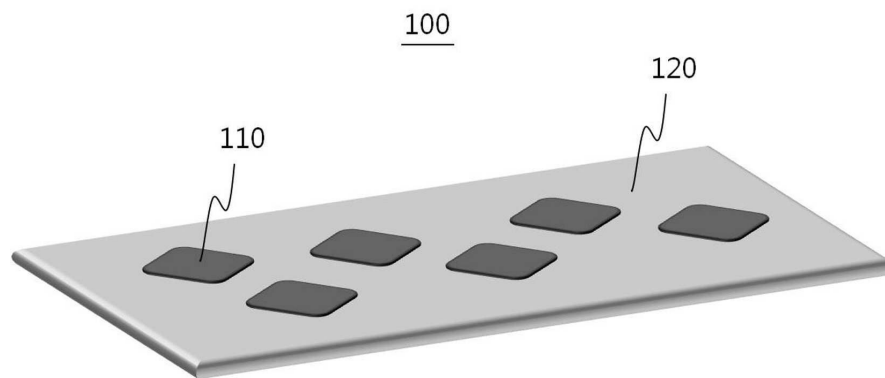
100: 열전반도체 분말

110: 그래핀계 물질

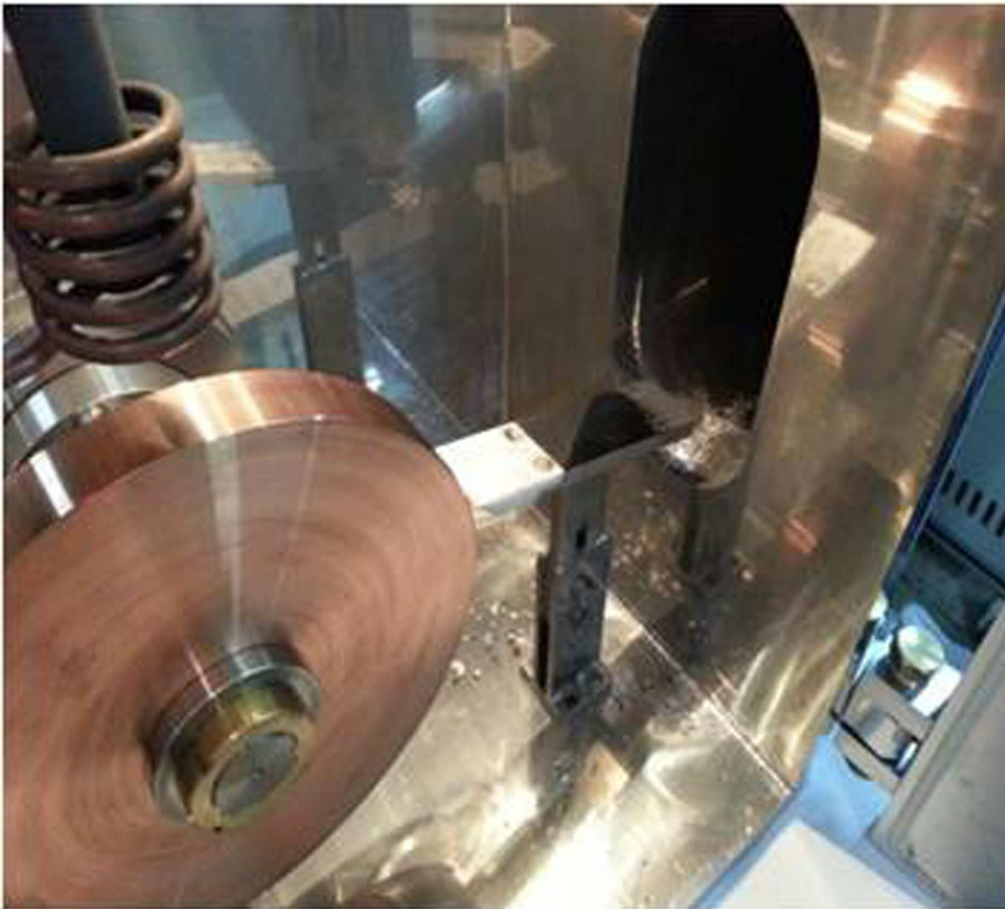
120: 열전반도체 재료

도면

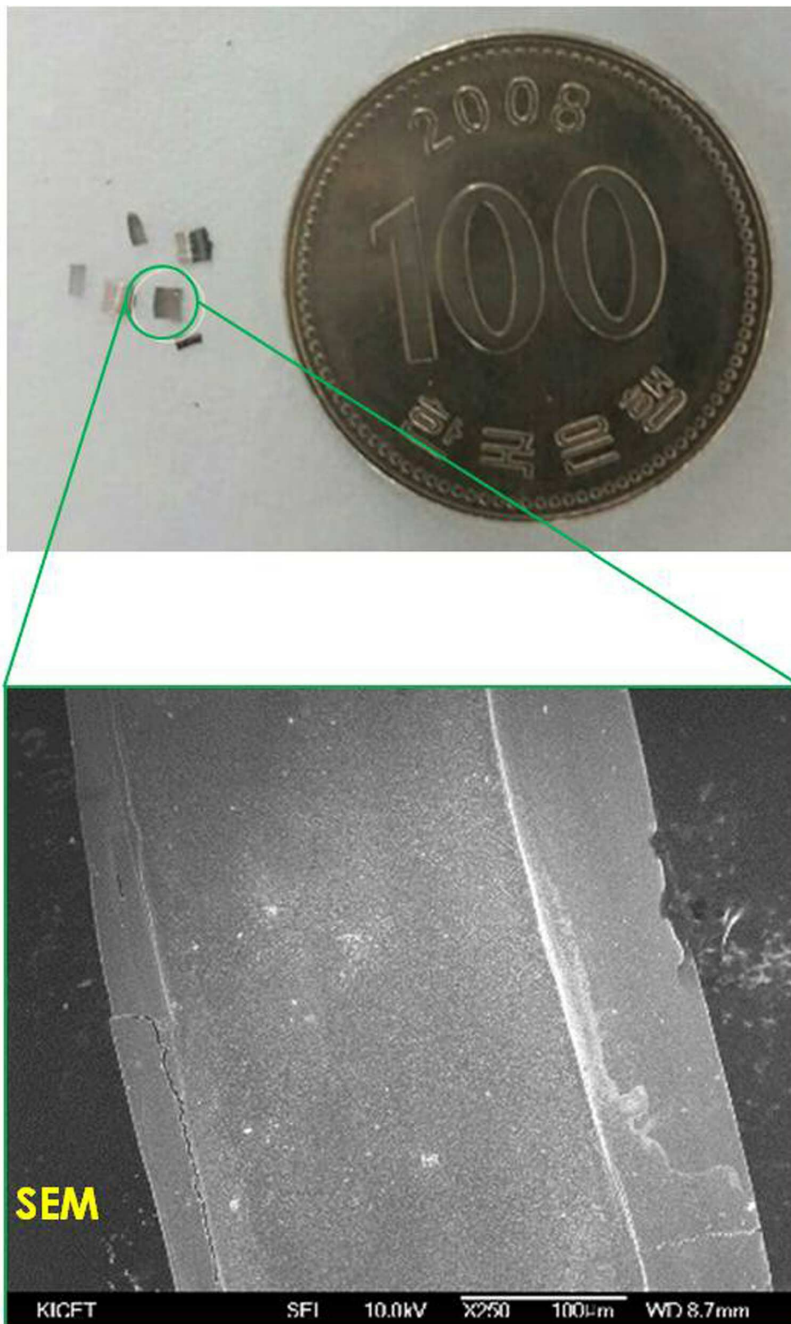
도면1



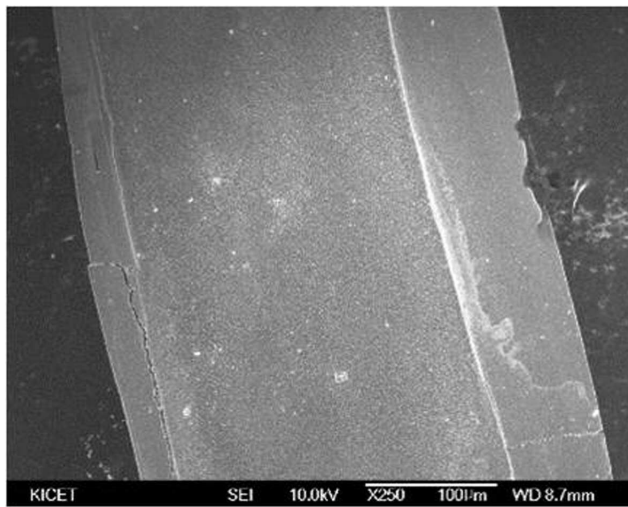
도면2



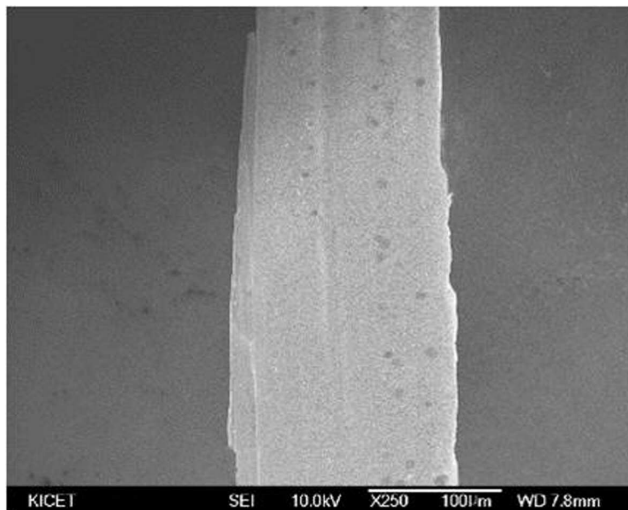
도면3



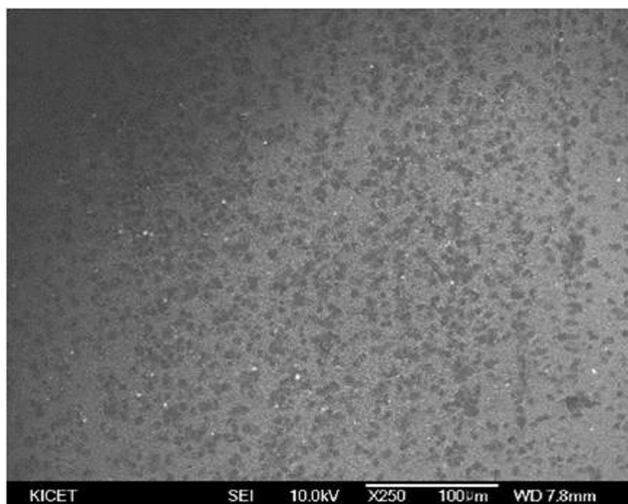
도면4a



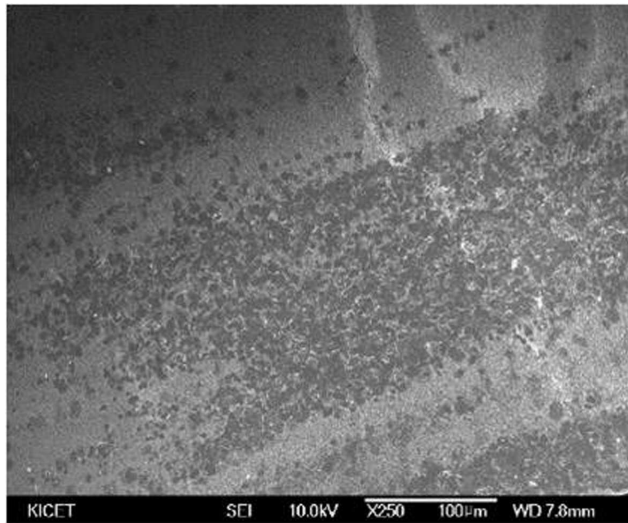
도면4b



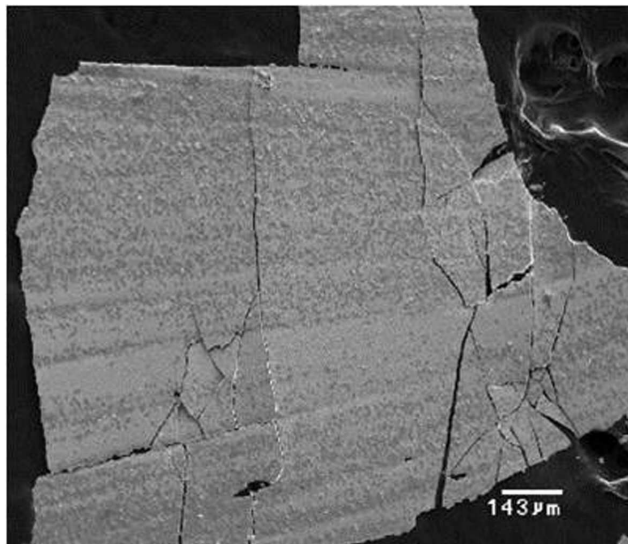
도면4c



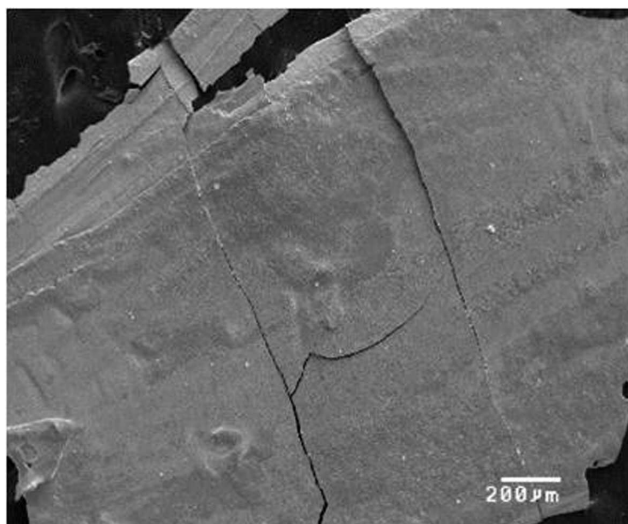
도면4d



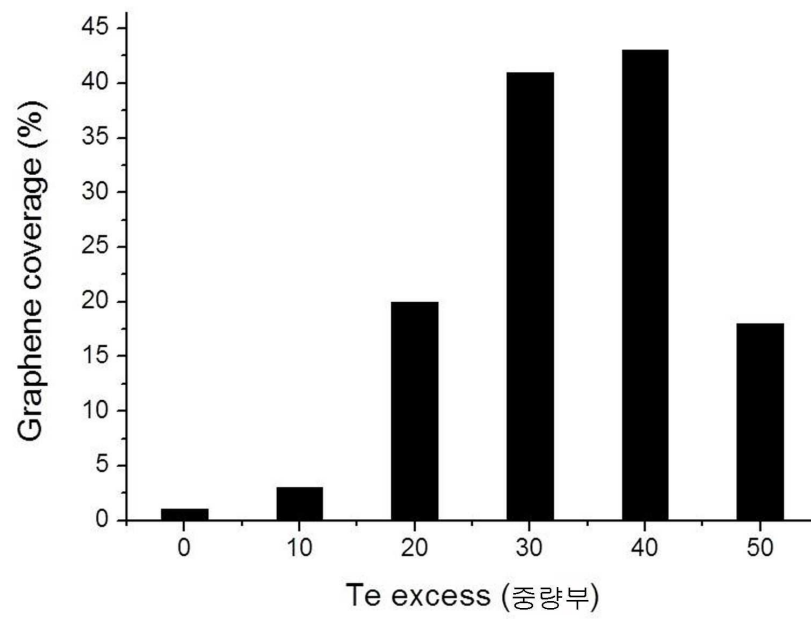
도면4e



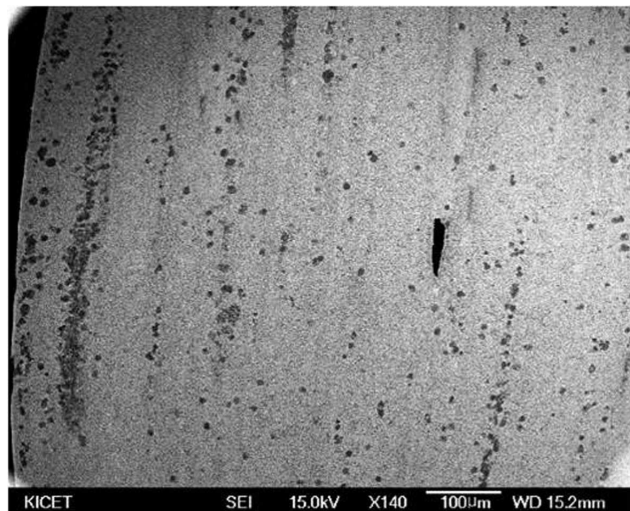
도면4f



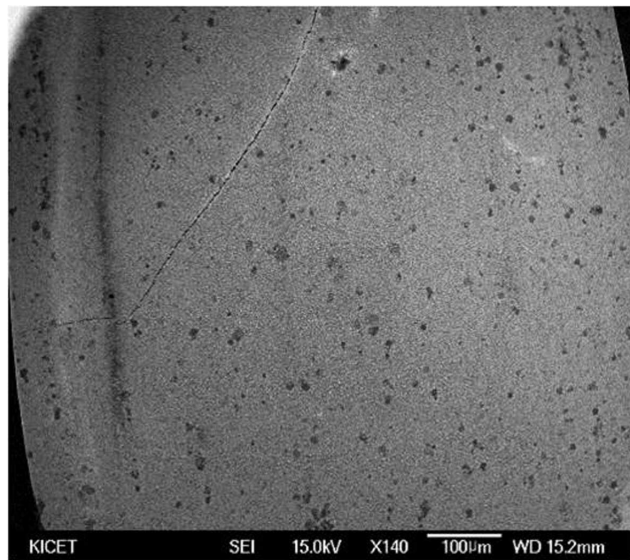
도면5



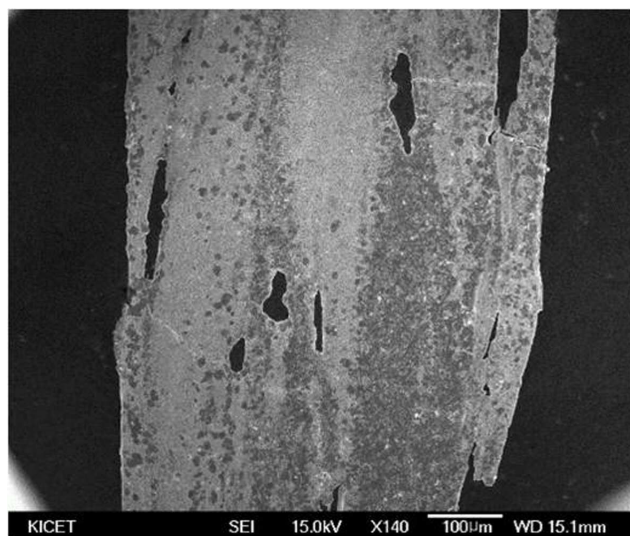
도면6a



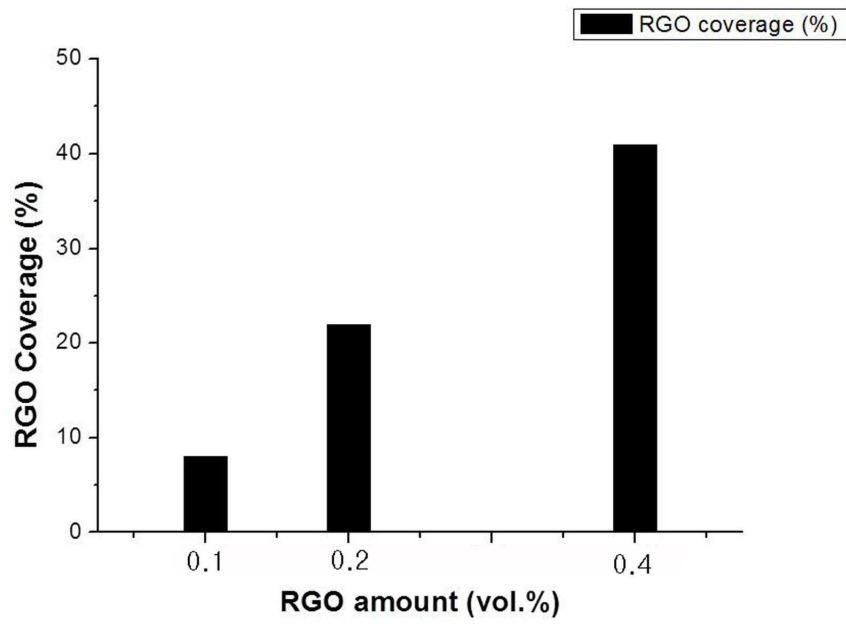
도면6b



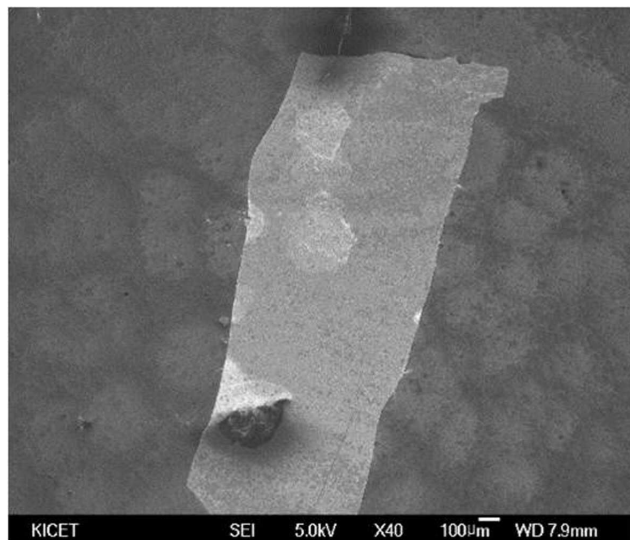
도면6c



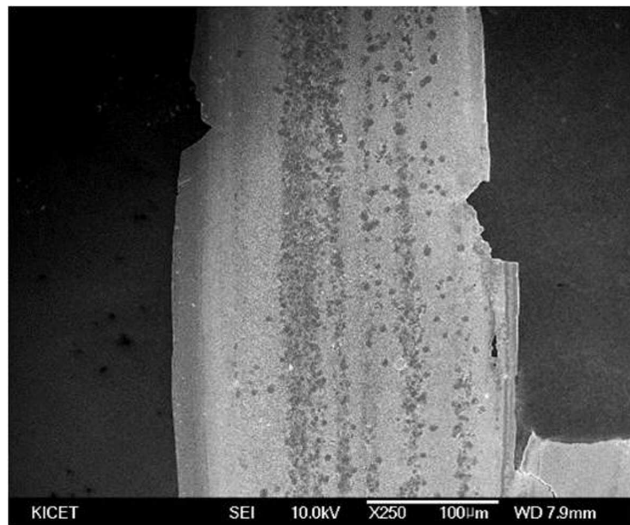
도면7



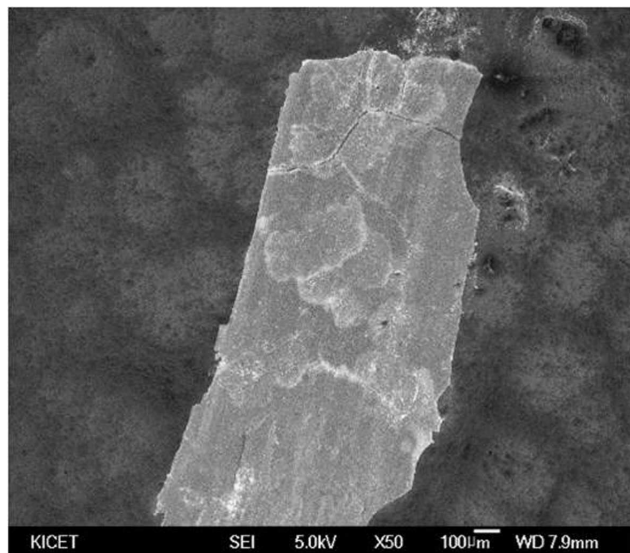
도면8a



도면8b



도면8c



도면9

