(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0048912
(43) 공개일자 2024년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 10/85 (2023.01) *H10N 10/01* (2023.01)
H10N 10/10 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 10/852 (2023.02)
H10N 10/01 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0128786
(22) 출원일자 2022년10월07일
심사청구일자 2022년10월07일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
진홍종
세종특별자치시 해밀3로 90, 213동 101호 (해밀동, 해밀마을2단지)
(72) 발명자
이종수
경기도 화성시 영통로50번길 27, 206동 904호
진홍종
세종특별자치시 해밀3로 90, 213동 101호 (해밀동, 해밀마을2단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인시공

전체 청구항 수 : 총 10 항

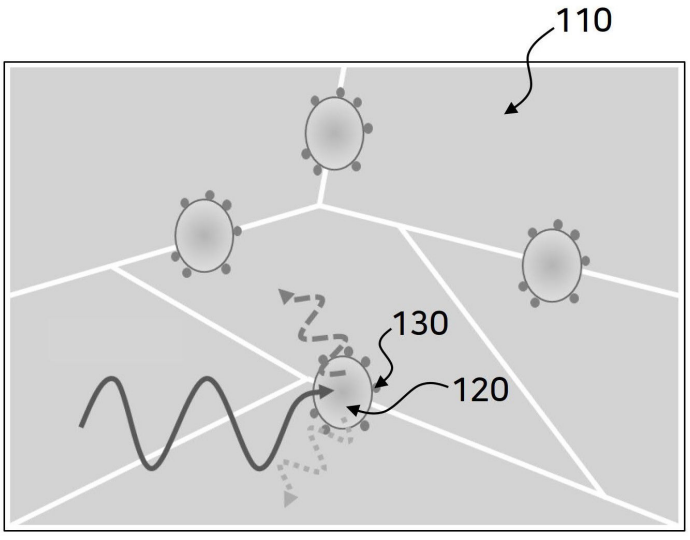
(54) 발명의 명칭 **나노 금속입자와 산화물 분산된 고효율 열전 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 개시의 일 실시예에 따르면, 나노 금속입자 및 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체는 하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE), 하기 식 1의 조성을 가지며, 열전재료에 분산된 나노 금속입자(M) 및 하기 식 1의 조성을 가지며, 열전재료에 분산된 산화물(O)을 포함할 수 있다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



100

[식 1]

TE(x%)+M(y%)+O(z%)

식 1에서 열전 복합체에 대한 열전재료의 부피비 또는 질량비인 x는 100 미만이고, 열전 복합체에 대한 나노 금속입자의 부피비 또는 질량비인 y는 0 초과 20 미만이고, 열전 복합체에 대한 산화물의 부피비 또는 질량비인 z는 0 초과 20 미만이다.

(52) CPC특허분류
H10N 10/10 (2023.02)
(72) 발명자
김진희
경기도 수원시 영통구 영통로290번길 26, 842동 1505호

민경임
경기도 수원시 영통구 영통로290번길 26, 842동 1505호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711173676
과제번호 2020K1A4A7A02095438
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 전략형 국제공동연구사업(유럽)
연구과제명 저차원 열전 및 위상소재 개발과 열/전기/스핀 양자물성 측정기술 연구
기 여 율 33/100
과제수행기관명 경희대학교 (국제캠퍼스)
연구기간 2020.07.20 ~ 2023.07.19
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711174962
과제번호 2022M3C1A3091988
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래유망 융합기술 파이오니아사업
연구과제명 저발전단가 구현 신구조 열전 발전 시스템
기 여 율 34/100
과제수행기관명 연세대학교
연구기간 2022.08.01 ~ 2026.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711175914
과제번호 2022-주문연구창업-민간-SB1-01
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 (재단)과학기술일자리진흥원
연구사업명 연구산업육성
연구과제명 Encapsulation 소재 기술개발 서비스 사업화 컨설팅
기 여 율 33/100
과제수행기관명 피넛(P.nut)
연구기간 2022.04.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE);

하기 식 1의 조성을 가지며, 상기 열전재료에 분산된 나노 금속입자(M); 및

하기 식 1의 조성을 가지며, 상기 열전재료에 분산된 산화물(O)

을 포함하는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체.

[식 1]

TE(x%)+M(y%)+O(z%)

상기 식 1에서,

상기 열전 복합체에 대한 상기 열전재료의 부피비 또는 질량비인 x는 100 미만이고,

상기 열전 복합체에 대한 상기 나노 금속입자의 부피비 또는 질량비인 y는 0 초과 20 미만이고,

상기 열전 복합체에 대한 상기 산화물의 부피비 또는 질량비인 z는 0 초과 20 미만이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열전재료는 $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$계열 화합물, Sb_2Te_3계열 화합물, $CoSb_3$계열 화합물, PbTe계열 화합물, GeTe계열 화합물 또는 SiGe계열 화합물 중 적어도 하나를 포함하는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노 금속입자는 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt) 및 니켈(Ni) 중 적어도 하나를 포함하는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화물은 TiO_2,SiO_2및 AlO_3중 적어도 하나를 포함하는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

열간가압(hot-press), 열간변형(hot-deformation) 또는 열간압출(hot-extrusion) 중 적어도 하나의 방법으로 소결되는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열전재료는 도핑된 불순물(dopant)을 포함하는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 식 1의 x, y 및 z에 기초하여 상온에서의 열전도도가 2W/mK 이하로 구성되는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 식 1의 x, y 및 z에 기초하여 상온에서의 전기전도도가 100S/cm 이상으로 구성되는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 식 1의 x, y 및 z에 기초하여 열전성능지수(ZT)가 1.0 이상으로 구성되는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체.

청구항 10

하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE)를 마련하는 단계;

하기 식 1의 조성을 갖는 나노 금속입자(M)를 상기 열전재료에 분산시키는 단계; 및

하기 식 1의 조성을 갖는 산화물(O)을 상기 열전재료에 분산시키는 단계

를 포함하는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체 제조 방법.

[식 1]

$TE(x\%)+M(y\%)+O(z\%)$

상기 식 1에서,

상기 열전 복합체에 대한 상기 열전재료의 부피비 또는 질량비인 x는 100 미만이고,

상기 열전 복합체에 대한 상기 나노 금속입자의 부피비 또는 질량비인 y는 0 초과 20 미만이고,

상기 열전 복합체에 대한 상기 산화물의 부피비 또는 질량비인 z는 0 초과 20 미만이다.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 열전재료는 펠티어 효과(Peltier effect) 및 제벡효과(Seebeck effect)를 이용하여 능동냉각 및 폐열발전 등에 응용할 수 있는 재료이다. 펠티어 효과는 DC 전압이 주어질때 p-type 재료의 정공과 n-type 재료 사이의 전자 이동으로 양단에 발열과 흡열이 각각 발생하는 현상이다. 또한, 제벡 효과는 외부 열원에서 열을 공급받을 때 전자와 정공의 이동으로 재료의 전류의 흐름이 생겨 발전(發電)을 일으키는 현상을 말한다.

[0004] 지금까지 열전 냉각소재의 성능은 더 이상 개선되지 못한 채 정체되어 있다. 일반적으로 열전 냉각소재의 제벡계수는 페르미 면 근처에서 전자 상태밀도의 기울기에 비례하므로 전자는 높은 에너지 중첩도와 무거운 유효질량을 가져야 하는 반면, 이와 동시에 높은 전기전도성을 유지하기 위해서는 낮은 유효질량을 가져야 한다.

[0005] 그러나, 대부분의 물질에서는 전기전도도와 제벡계수가 독립적인 관계가 아닌 교환상쇄관계(trade-off relationship)를 보인다. 벌크 시료에서 제벡계수와 전기전도도를 동시에 조절하는 데에 어려움이 따르기 때문이다. 따라서, 열전재료가 높은 전기전도도를 보이면 낮은 제벡계수 값을 가지며, 전기전도도가 낮으면 높은 제벡계수 값을 가진다. 이와 같이 교환상쇄관계에 따른 어려움을 해결하기 위하여 다양한 방법들이 제안되고 있으나 실험적 증명은 미흡한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 개시는 상술한 문제를 해결하기 위하여 본 개시에서는 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체 및 이를 위한 제조방법이 제공된다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 개시의 일 실시예에 따르면, 나노 금속입자 및 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체는 하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE), 하기 식 1의 조성을 가지며, 열전재료에 분산된 나노 금속입자(M) 및 하기 식 1의 조성을 가지며, 열전재료에 분산된 산화물(O)을 포함할 수 있다.

[0010] [식 1]

[0011] TE(x%)+M(y%)+O(z%)

[0012] 식 1에서 열전 복합체에 대한 열전재료의 부피비 또는 질량비인 x는 100 미만이고, 열전 복합체에 대한 나노 금속입자의 부피비 또는 질량비인 y는 0 초과 20 미만이고, 열전 복합체에 대한 산화물의 부피비 또는 질량비인 z는 0 초과 20 미만이다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 열전재료는 $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$계열 화합물, Sb_2Te_3계열 화합물, $CoSb_3$계열 화합물, PbTe계열 화합물, GeTe계열 화합물 또는 SiGe계열 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 나노 금속입자는 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt) 및 니켈(Ni) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 산화물은 TiO_2,SiO_2및 AlO_3중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 나노 금속입자 및 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체는 열간가압(hot-press), 열간변형(hot-deformation) 또는 열간압출(hot-extrusion) 중 적어도 하나의 방법으로 소결될 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 열전재료는 도핑된 불순물(dopant)을 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 식 1의 x, y 및 z에 기초하여 상온에서의 열전도도가 2 W/mK 이하로 구성될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 식 1의 x, y 및 z에 기초하여 상온에서의 전기전도도가 100S/cm 이상으로 구성될 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 식 1의 x, y 및 z에 기초하여 열전성능지수(ZT)가 1.0 이상으로 구성될 수 있다.

[0021] 본 개시의 다른 실시예에 따르면, 나노 금속입자 및 산화물을 포함하는 고효율 열전 복합체 제조 방법은 하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE)를 마련하는 단계, 하기 식 1의 조성을 갖는 나노 금속입자(M)를 열전재료에 분산시키는 단계 및 하기 식 1의 조성을 갖는 산화물(O)을 열전재료에 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] [식 1]

[0023] TE(x%)+M(y%)+O(z%)

[0024] 식 1에서 열전 복합체에 대한 열전재료의 부피비 또는 질량비인 x는 100 미만이고, 열전 복합체에 대한 나노 금속입자의 부피비 또는 질량비인 y는 0 초과 20 미만이고, 열전 복합체에 대한 산화물의 부피비 또는 질량비인 z는 0 초과 20 미만이다.

발명의 효과

[0026] 본 개시의 일부 실시예에 따르면, 제벡계수의 큰 감소 없이 열전도도를 감소시켜 높은 열전성능지수를 갖는 열전 복합체를 제공할 수 있다.

[0027] 본 개시의 일부 실시예에 따르면, 높은 기계적 강도를 갖는 열전 복합체를 제공함으로써, 진동 또는 충격이 큰 환경에서도 열전소자를 안정적으로 사용할 수 있다.

[0028] 본 개시의 일부 실시예에 따르면, 열전성능지수가 높은 열전 복합체를 제조함으로써 기존의 열전소자 상용품의 성능을 개선할 수 있고, 낮은 에너지 효율 문제로 적용이 어려웠던 냉장고, 에어컨, 차량 공조 시스템 등의 분야에 열전재료를 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 열전재료에 산화물과 나노 금속입자가 분산된 열전 복합체의 구조를 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 개시의 일 실시예에 따른 산화물과 나노 금속입자의 복합체인 TiO_2/Ag를 투과전자현미경으로 촬영한 이미지들이다.

도 3a 및 3b는 본 개시의 일 실시예에 따른 Bi_2Te_3계열 열전재료에 나노 금속입자(Ag)와 산화물(TiO_2)의 복합체인 TiO_2/Ag가 분산된 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지들이다.

도 4는 본 개시의 일 실시예에 따른 p-type 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 전기저항(ρ)을 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 제벡계수(S)를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 PF(Power Factor)를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 열전도도(κ)를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 개시의 일 실시예에 따른 p-type 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 열전성능지수(ZT)를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 개시의 일 실시예에 따른 n-type 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 전기저항(ρ)을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 제벡계수(S)를 나타내

는 그래프이다.

도 11은 본 개시의 일 실시예에 따른 n-type 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 PF(Power Factor)를 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 열전도도(κ)를 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 열전성능지수(ZT)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 개시의 실시를 위한 구체적인 내용을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 이하의 설명에서는 본 개시의 요지를 불필요하게 흐릴 우려가 있는 경우, 널리 알려진 기능이나 구성에 관한 구체적 설명은 생략하기로 한다.

[0032] 첨부된 도면에서, 동일하거나 대응하는 구성요소에는 동일한 참조부호가 부여되어 있다. 또한, 이하의 실시예들의 설명에 있어서, 동일하거나 대응되는 구성요소를 중복하여 기술하는 것이 생략될 수 있다. 그러나 구성요소에 관한 기술이 생략되어도, 그러한 구성요소가 어떤 실시예에 포함되지 않는 것으로 의도되지는 않는다.

[0033] 개시된 실시예의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 개시는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 개시가 완전하도록 하고, 본 개시가 통상의 기술자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것일 뿐이다.

[0034] 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 개시된 실시예에 대해 구체적으로 설명하기로 한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 개시에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 개시에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 개시의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0035] 본 명세서에서의 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 '포함'한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0036] 열전재료의 성능 판단 지표로 무차원 성능지수인 열전성능지수(ZT)를 사용한다. 열전성능지수는 수학식 1에 의해 정의될 수 있다. 열전성능지수는 에너지 변환효율을 의미하며, 열전성능지수의 증가를 위해서는 전기전도도와 제벡계수는 증가시키고 열전도도는 감소시키는 것이 요구된다. 이 때, 전기전도도 및 제벡계수는 전하의 산란에 의존하며, 열전도도는 격자 산란에 의존한다는 사실에 기초하여 열전 복합체의 열전성능지수를 미세하게 제어하는 것이 가능해진다.

수학식 1

[0037] ZT=(S^2 σ)/κ T (S: 제벡계수, σ: 전기전도도, κ: 열전도도, T: 절대 온도, S^2 σ: PF(Power Factor))

[0038] 이하에서는, 나노 금속입자와 산화물이 분산된 고효율 열전 복합체를 제조하기 위한 실험례가 후술된다.

[0039] 단계 1: 모재가 되는 Bi_2Te_3계열 열전재료를 석영 진공관에서 용융하여 합성한다. 또한, 산화방지를 위해 Glove

box에서 Bi, Sb, Se 및 Te를 계산된 몰비로 정량한 후 석영관에 넣어 진공 봉입한다. 이 때, 열전재료는 도핑 불순물을 포함할 수 있다.

[0040] 단계 2: 밀봉된 석영관을 800℃ 정도의 온도에서 유지하여 용융시켜 다결정 합성한다.

[0041] 단계 3: 합성된 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.4}$화합물과 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.29}$화합물을 볼밀(Ball Mill) 또는 핸드 그라인딩 방식으로 분말화한다.

[0042] 단계 4: p-type에 대하여, 합성된 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.4}$화합물과 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.29}$화합물에 산화물과 나노 금속입자의 복합체인 TiO_2/Ag분말을 0.0, 0.045, 0.09, 0.13 및 0.24vol%로 각각 칭량하여 시료 바이알(Vial)에 넣고 롤러로 24시간 회전시켜 고르게 섞는다.

[0043] 단계 5: n-type에 대하여, 합성된 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.4}$화합물과 $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.29}$화합물에 산화물과 나노 금속입자의 복합체인 TiO_2/Ag분말을 0.0, 0.045, 0.09, 0.13, 0.24, 0.31 및 0.42vol%로 각각 칭량하여 시료 바이알(Vial)에 넣고 롤러로 24시간 회전시켜 고르게 섞는다.

[0044] 단계 6: 섞인 분말을 카본 몰드에 넣고 520℃, 1시간 동안 고온 고압으로 소결한다. 이 때, 소결 공정으로는 열간가압(hot-press) 공정, 열간변형(hot-deformation) 공정 또는 열간압출(hot-extrusion) 공정 등이 사용될 수 있다.

[0045] 도 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 열전재료(110)에 산화물(120)과 나노 금속입자(130)가 분산된 열전 복합체(100)의 구조를 나타내는 모식도이다. 여기서, 열전 복합체(100)의 열전재료(110)는 Bi_2Te_3계열 열전재료, 산화물(120)은 TiO_2그리고 나노 금속입자(130)로 Ag로 구성될 수 있다. 이 경우, 본 개시에서 열전 복합체(100)는 Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag로 표시될 수 있다.

[0046] 한편, 열전재료(110), 산화물(120) 및 나노 금속입자(130)는 각각 위 개시한 Bi_2Te_3계열 열전재료, TiO_2및 Ag로 한정되지 아니한다. 예를 들어, 열전재료(110)는 Bi_2Te_3계열 화합물, $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$계열 화합물, Sb_2Te_3계열 화합물, $CoSb_3$계열 화합물, PbTe계열 화합물, GeTe계열 화합물 또는 SiGe계열 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 나노 금속입자(130)는 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt) 및 니켈(Ni) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 산화물은 TiO_2,SiO_2및 AlO_3중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0047] 도 1을 참고하면, 열전재료(110)의 계면에 산화물(120)과 나노 금속입자(130)의 복합체인 TiO_2/Ag가 분산된 경우, 나노 금속입자(130)의 높은 전기전도성으로 인해 열전 복합체(100)의 전기전도도가 증가할 수 있다. 또한, 열전재료(110)의 계면에 산화물(120)과 나노 금속입자(130)의 복합체인 TiO_2/Ag가 분산된 경우, 산화물(120)과 나노 금속입자(130)의 복합체(여기서, TiO_2/Ag)에 의한 포논(phonon) 산란으로 열전 복합체(100)의 열전성능지수(ZT)가 증가할 수 있다.

[0048] 도 2는 본 개시의 일 실시예에 따른 산화물과 나노 금속입자의 복합체인 TiO_2/Ag를 투과전자현미경으로 촬영한 이미지들(200)이다. 도 2를 참고하면, TiO_2산화물(210) 표면에 하나 이상의 Ag 나노 금속입자(220)가 분산 및/또는 부착되어 있는 모습을 확인할 수 있다.

[0049] 도 3a 및 3b는 본 개시의 일 실시예에 따른 Bi_2Te_3계열 열전재료에 나노 금속입자(Ag)와 산화물(TiO_2)의 복합체인 TiO_2/Ag가 분산된 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)를 주사전자현미경으로 촬영한 이미지들(300)이다.

[0050] 도 4 내지 8은 본 개시의 일 실시예에 따른 p-type 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 전기저항(ρ), 제벡계수(S), PF(Power Factor), 열전도도(κ) 및 열전성능지수(ZT) 각각을 나타내는 그래프이다.

[0051] 도 4를 참고하면, 약 300K 이상 600K 이하의 온도(T)에서 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(Ref)의 전기저항(ρ)이 가장 낮다. 즉, TiO_2/Ag가 분산된 모든 열전 복합체(0.045vol%, 0.09vol%, 0.13vol% 및 0.24vol%)의 전기저항은 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 전기저항보다 크다는 것을 확인할 수 있다. 다만, 열전 복합체가 TiO_2/Ag를 포함하는 경우, 열전 복합체에 대한

TiO_2/Ag비율이 0.24vol% 인 경우를 제외하고는 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag의 비율이 높아질수록 열전 복합체의 전기저항 값이 감소하였다. 한편, 도 4에서 나노 금속입자 및 산화물이 분산된 열전 복합체의 상온에서의 전기전도도는 100S/cm 이상에서 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0052] 도 5를 참고하면, 약 300K 이상 600K 이하의 온도(T)에서 온도(T)가 약 520K 이상인 경우를 제외하고는 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(Ref)의 제벡계수(S)가 가장 낮다. 즉, TiO_2/Ag가 분산된 모든 열전 복합체(0.045vol%, 0.09vol%, 0.13vol% 및 0.24vol%)의 제벡계수는 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 전기저항보다 큰 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 다만, 열전 복합체가 TiO_2/Ag를 포함하는 경우, 온도(T)가 대략 420K 이하이면 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag의 비율이 높아질수록 제벡계수가 감소하나, 각각 대체로 유사한 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0053] 도 6을 참고하면, 약 300K 이상 600K 범위의 온도(T)에서 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(Ref)의 PF(Power Factor)가 가장 높다. 즉, TiO_2/Ag가 분산된 모든 열전 복합체(0.045vol%, 0.09vol%, 0.13vol% 및 0.24vol%)의 PF는 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 전기저항보다 작은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 다만, 열전 복합체가 TiO_2/Ag를 포함하는 경우, 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 0.24vol% 인 경우를 제외하고는 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 높아질수록 PF가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0054] 도 7을 참고하면, 약 300K 이상 600K 이하 범위의 온도(T)에서 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(Ref)의 열전도도(κ)가 가장 높다. 즉, TiO_2/Ag가 분산된 모든 열전 복합체(0.045vol%, 0.09vol%, 0.13vol% 및 0.24vol%)의 PF는 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 열전도도보다 작은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 다만, 열전 복합체가 TiO_2/Ag를 포함하는 경우, 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 0.045vol% 인 경우를 제외하고는 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 높아질수록 열전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 7에서 나노 금속입자 및 산화물이 분산된 열전 복합체의 상온에서의 열전도도는 2W/mK 이하에서 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0055] 도 8을 참고하면, 약 300K 이상 600K 이하 범위의 온도(T)에서 온도(T)가 약 350K 이하인 경우를 제외하고는 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(Ref)의 열전성능지수(ZT)가 가장 낮다. 즉, TiO_2/Ag가 분산된 모든 열전 복합체(0.045vol%, 0.09vol%, 0.13vol% 및 0.24vol%)의 열전성능지수는 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 열전성능지수보다 작은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 다만, 열전 복합체가 TiO_2/Ag를 포함하는 경우, 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag의 비율이 높아질수록 열전성능지수(ZT)가 증가하는 경향성이 있는 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 8에서 나노 금속입자 및 산화물이 분산된 열전 복합체의 열전성능지수는 1.0 이상에서 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0056] 도 9 내지 13은 본 개시의 일 실시예에 따른 p-type 열전 복합체(Bi_2Te_3계열/TiO_2/Ag)의 온도(T)에 따른 전기저항(ρ), 제벡계수(S), PF(Power Factor), 열전도도(κ) 및 열전성능지수(ZT) 각각을 나타내는 그래프이다.

[0057] 도 9를 참고하면, 약 300K 이상 600K 이하 범위의 온도(T)에서 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(ref)의 전기저항(ρ)이 가장 낮다. 즉, TiO_2/Ag가 분산된 모든 열전 복합체(0.045vol%, 0.09vol%, 0.13vol%, 0.24vol%, 0.31vol% 및 0.42vol%)의 PF는 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 전기저항보다 큰 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag의 비율이 높아질수록 전기저항이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 9에서 나노 금속입자 및 산화물이 분산된 열전 복합체의 상온에서의 전기전도도는 100S/cm 이상에서 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0058] 도 10을 참고하면, 약 300K 이상 600K 이하 범위의 온도(T)에서 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(Ref)의 제벡계수(S)가 가장 높다. 즉, TiO_2/Ag가 분산된 모든 열전 복합체(0.045vol%, 0.09vol%, 0.13vol%, 0.24vol%, 0.31vol% 및 0.42vol%)의 제벡계수는 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 전기저항보다 큰 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 열전 복합체가 TiO_2/Ag를 포함하는 경

우, 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag의 비율이 0.045vol%인 경우를 제외하고 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag의 비율이 높아질수록 제벡계수가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0059] 도 11을 참고하면, 약 300K 이상 600K 이하 범위의 온도(T)에서 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(Ref)의 PF(Power Factor)가 가장 높다. 즉, TiO_2/Ag가 분산된 모든 열전 복합체(0.045vol%, 0.09vol%, 0.13vol%, 0.24vol%, 0.31vol% 및 0.42vol%)의 PF는 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 전기저항보다 작은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 열전 복합체가 TiO_2/Ag를 포함하는 경우, 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 0.24vol% 및/또는 0.31vol%인 경우를 제외하고는 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 높아질수록 PF가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0060] 도 12를 참고하면, 약 300K 이상 600K 이하 범위의 온도(T)에서 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag의 비율이 0.045vol%인 경우를 제외하고는 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(Ref)의 열전도도(κ)가 가장 높다. 즉, TiO_2/Ag가 일정 부피비(또는, 질량비) 이상 분산된 열전 복합체(0.09vol%, 0.13vol%, 0.24vol%, 0.31vol% 및 0.42vol%)의 PF는, TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 열전도도보다 작은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 열전 복합체가 TiO_2/Ag를 포함하는 경우, 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 0.045 내지 0.24vol%이면 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 높아질수록 열전도도가 감소하고, 0.24 내지 0.42vol%이면 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 높아질수록 열전도도가 오히려 증가하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 12에서 나노 금속입자 및 산화물이 분산된 열전 복합체의 상온에서의 열전도도는 2W/mK 이하에서 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0061] 도 13을 참고하면, 약 300K 이상 600K 이하 범위의 온도(T) 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag의 비율이 0.045vol% 및/또는 0.42vol%인 경우를 제외하고는 나노 금속입자와 산화물의 복합체인 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 Bi_2Te_3계열 열전재료(Ref)의 열전성능지수(ZT)가 가장 낮다. 즉, TiO_2/Ag가 0.045vol% 초과 0.42vol% 이하의 부피비(또는, 질량비)로 분산된 열전 복합체의 열전성능지수는 TiO_2/Ag가 포함되지 않은 열전재료(Ref)의 열전성능지수보다 큰 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 열전 복합체가 TiO_2/Ag를 포함하는 경우, 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 0.045vol% 이상 0.24vol% 이하이면 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 높아질수록 열전성능지수가 증가하는 경향을 갖고, 0.24vol% 초과 0.42vol% 이하이면 열전 복합체에 대한 TiO_2/Ag비율이 높아질수록 열전도도가 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 8에서 나노 금속입자 및 산화물이 분산된 열전 복합체의 열전성능지수는 1.0 이상에서 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0062] 본 개시와 관련된 실험 결과인 도 4 내지 13을 참고하면 나노 금속입자와 산화물의 복합체가 분산된 열전 복합체는 나노 금속입자 및 산화물을 포함하지 않는 열전 복합체보다 제벡계수의 큰 감소 없이 상대적으로 낮은 열전도도를 가질 수 있고, 나아가 상대적으로 높은 열전성능지수를 가질 수 있다. 다만, 이와 같은 열전 복합체를 제조하기 위해서는 위 실험 결과들에 기초하여 열전재료(TE)에 분산되는 나노 금속입자(M) 및 산화물(O)의 부피비(또는, 질량비)를 일정한 범위 내로 한정하는 것이 요구된다. 도 4 내지 13을 참고하면 하기 식 1의 조성에 따라 열전 복합체를 제조하는 경우, 제벡계수의 큰 감소 없이 열전도도를 감소시켜 결과적으로 열전성능지수를 증가시킬 수 있다.

[0063] [식 1]

[0064] TE(x%)+M(y%)+O(z%)

[0065] 상기 식 1에서,

[0066] 상기 열전 복합체에 대한 상기 열전재료의 부피비 또는 질량비인 x는 100 미만이고,

[0067] 상기 열전 복합체에 대한 상기 나노 금속입자의 부피비 또는 질량비인 y는 0 초과 20 미만이고,

[0068] 상기 열전 복합체에 대한 상기 산화물의 부피비 또는 질량비인 z는 0 초과 20 미만이다.

[0069] 본 개시의 앞선 설명은 통상의 기술자들이 본 개시를 행하거나 이용하는 것을 가능하게 하기 위해 제공된다.

본 개시의 다양한 수정예들이 통상의 기술자들에게 쉽게 자명할 것이고, 본원에 정의된 일반적인 원리들은 본 개시의 취지 또는 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변형예들에 적용될 수도 있다. 따라서, 본 개시는 본원에 설명된 예들에 제한되도록 의도된 것이 아니고, 본원에 개시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위가 부여되도록 의도된다.

[0070] 본 명세서에서는 본 개시가 일부 실시예들과 관련하여 설명되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자가 이해할 수 있는 본 개시의 범위를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다는 점을 알아야 할 것이다. 또한, 그러한 변형 및 변경은 본 명세서에서 첨부된 특허청구의 범위 내에 속하는 것으로 생각되어야 한다.

부호의 설명

[0072] 100: 열전 복합체

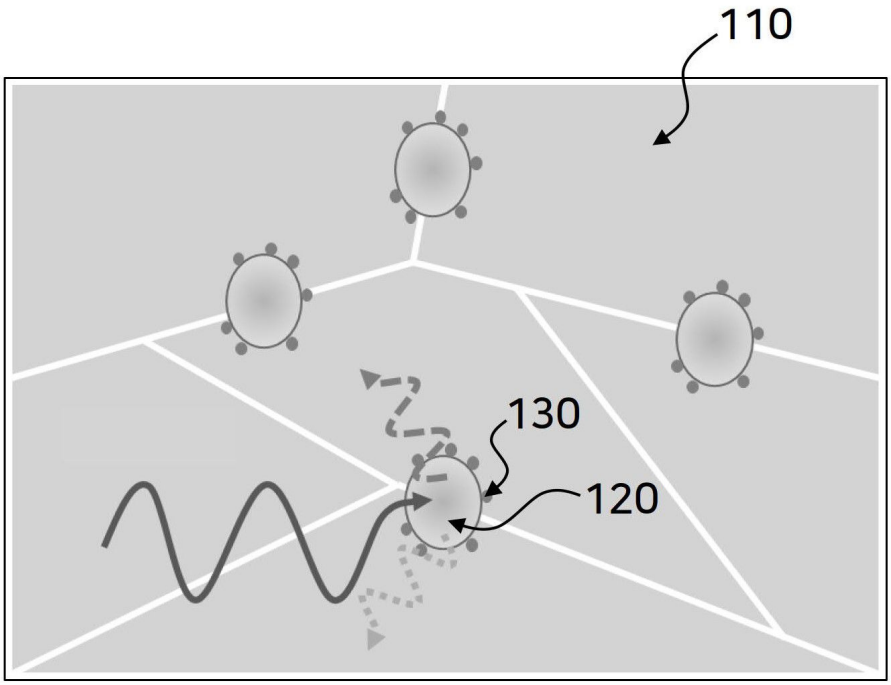
110: 열전재료

120: 산화물

130: 나노 금속입자

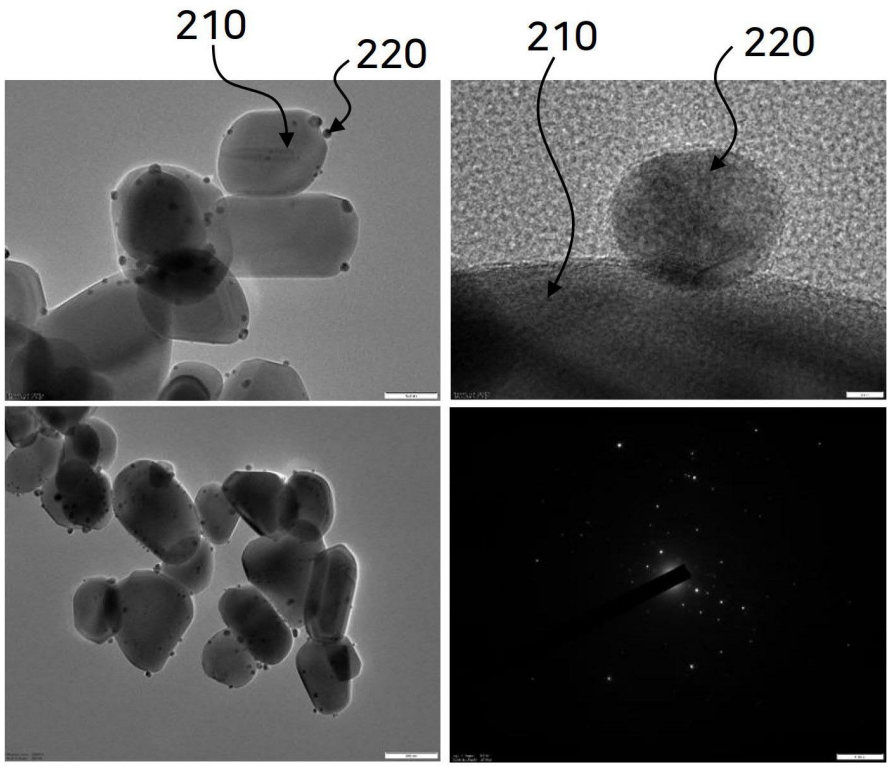
도면

도면1



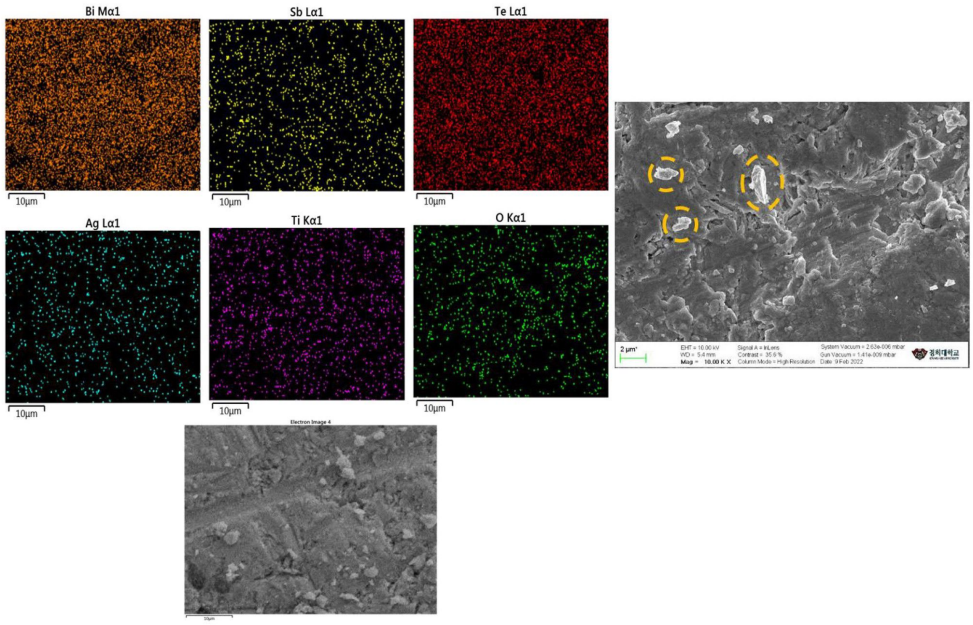
100

도면2



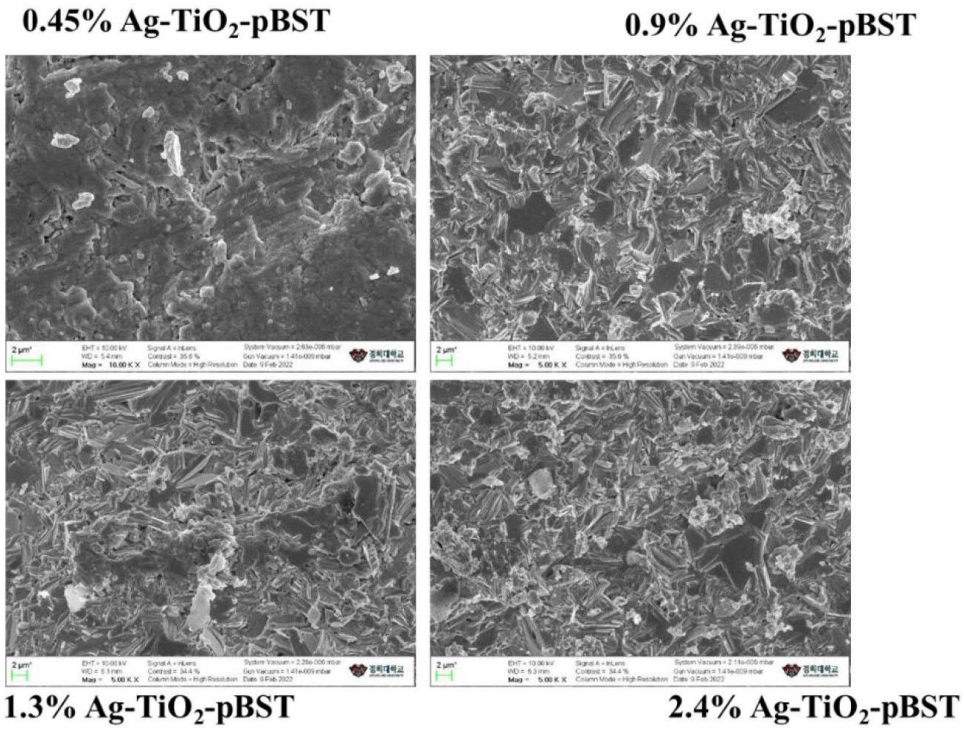
200

도면3a



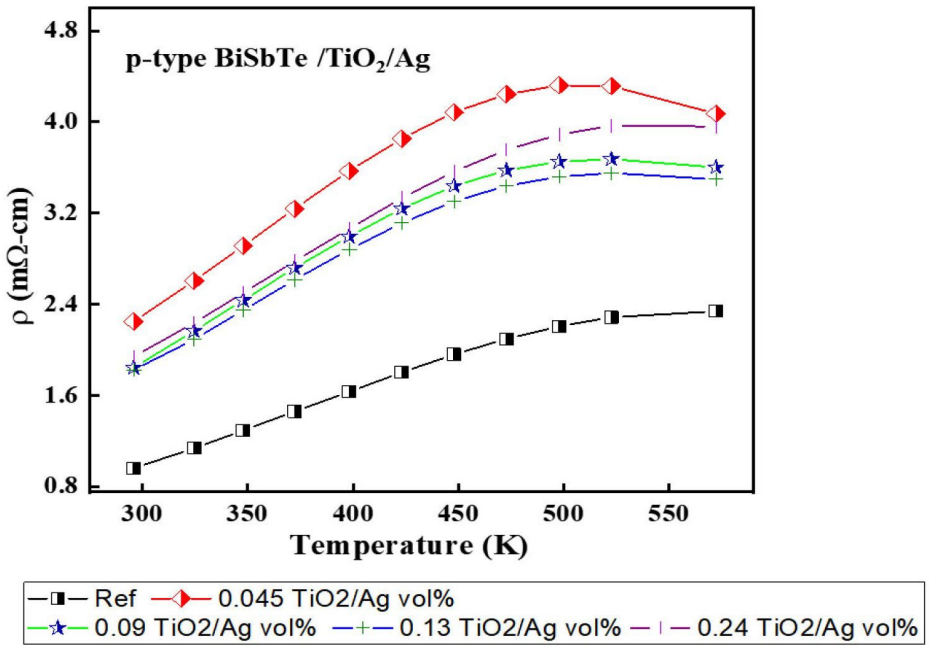
310

도면3b

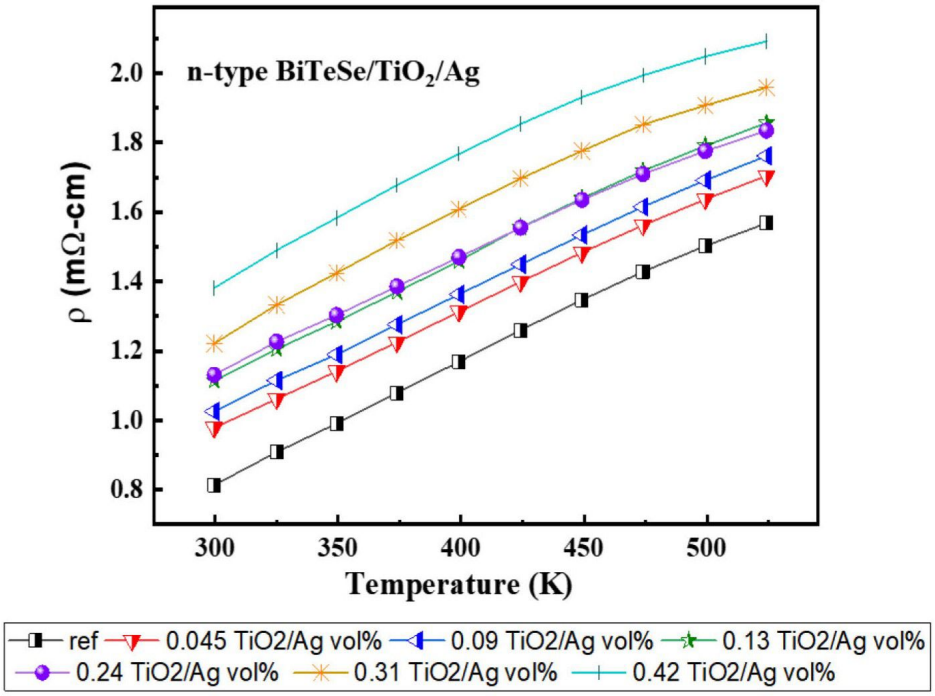

0.45% Ag-TiO2-pBST
0.9% Ag-TiO2-pBST
1.3% Ag-TiO2-pBST
2.4% Ag-TiO2-pBST

320

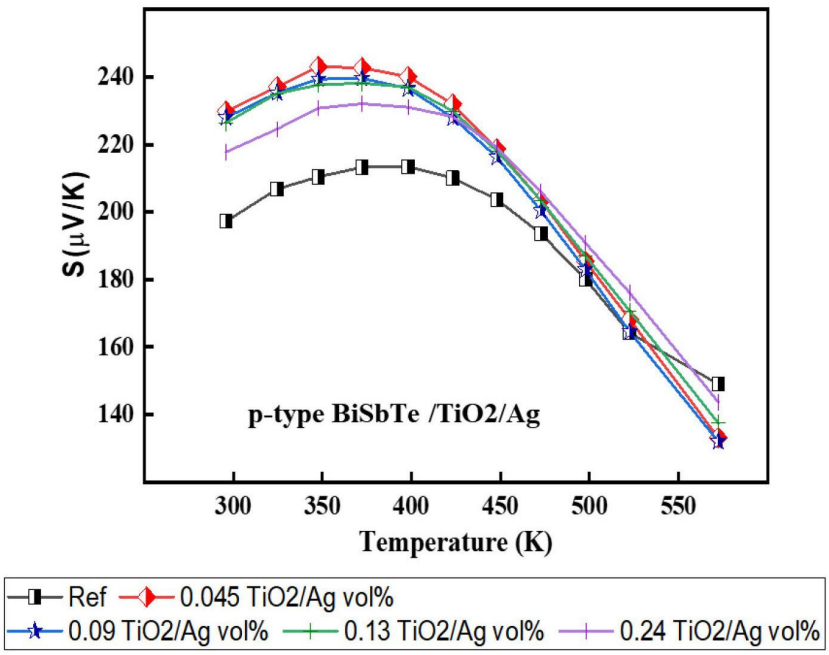
도면4


p-type BiSbTe /TiO2/Ag
ρ (mΩ-cm)
Temperature (K)
4.8
4.0
3.2
2.4
1.6
0.8
300
350
400
450
500
550
Ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09 TiO2/Ag vol%
0.13 TiO2/Ag vol%
0.24 TiO2/Ag vol%

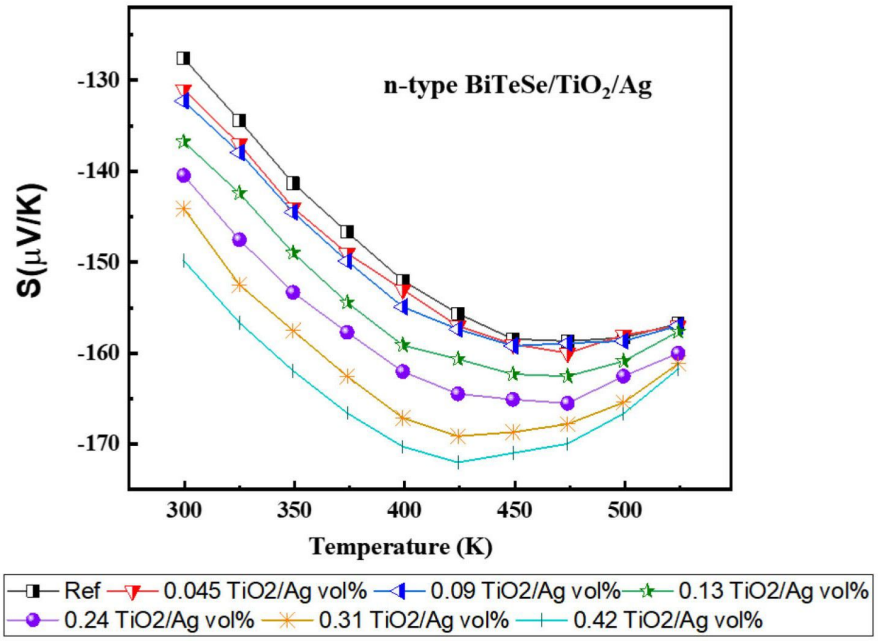
도면5


n-type BiTeSe/TiO2/Ag
ρ (mΩ-cm)
Temperature (K)
ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09 TiO2/Ag vol%
0.13 TiO2/Ag vol%
0.24 TiO2/Ag vol%
0.31 TiO2/Ag vol%
0.42 TiO2/Ag vol%

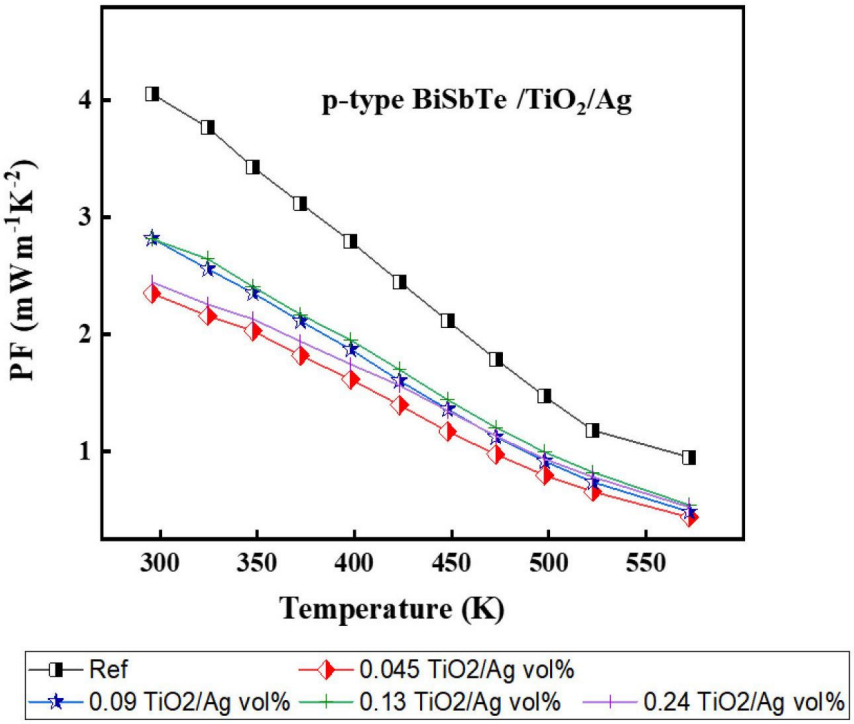
도면6


S(μV/K)
p-type BiSbTe /TiO2/Ag
Temperature (K)
Ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09 TiO2/Ag vol%
0.13 TiO2/Ag vol%
0.24 TiO2/Ag vol%

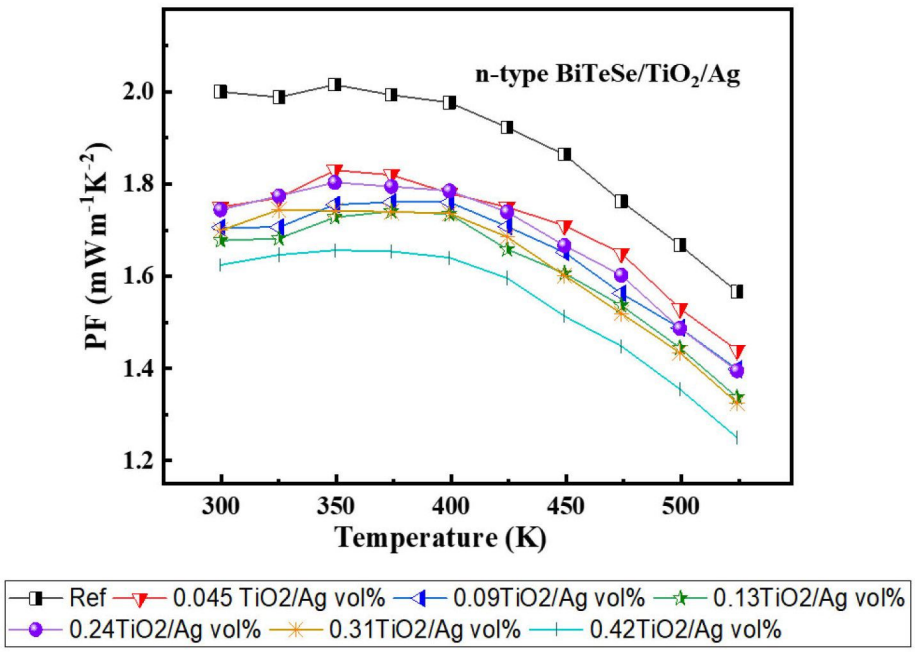
도면7


n-type BiTeSe/TiO2/Ag
S(μV/K)
-130
-140
-150
-160
-170
300
350
400
450
500
Temperature (K)
Ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09 TiO2/Ag vol%
0.13 TiO2/Ag vol%
0.24 TiO2/Ag vol%
0.31 TiO2/Ag vol%
0.42 TiO2/Ag vol%

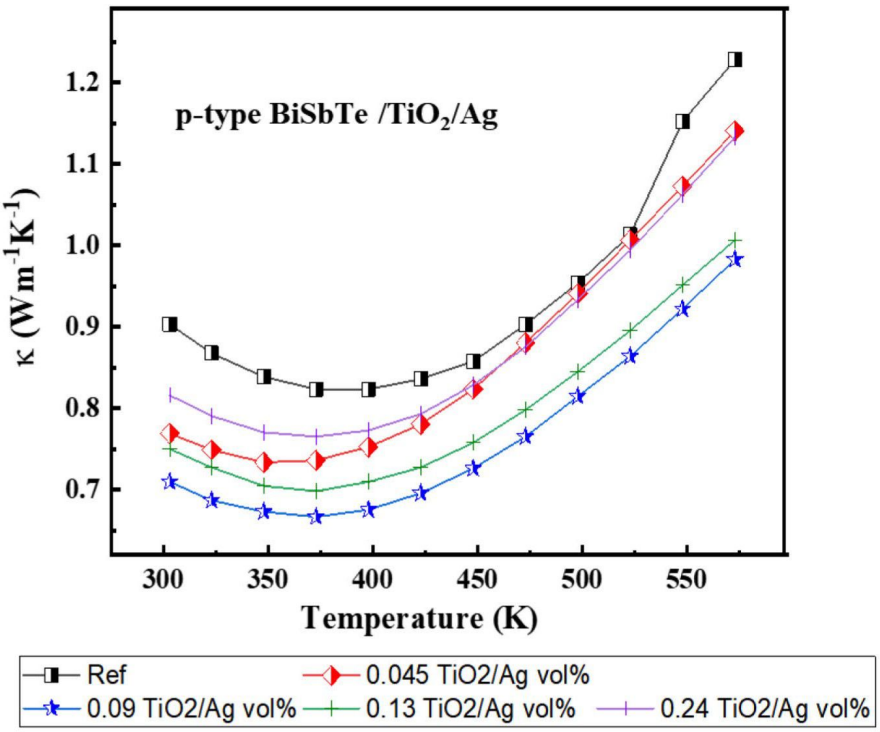
도면8


p-type BiSbTe /TiO2/Ag
PF (mW m-1K-2)
4
3
2
1
300
350
400
450
500
550
Temperature (K)
Ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09 TiO2/Ag vol%
0.13 TiO2/Ag vol%
0.24 TiO2/Ag vol%

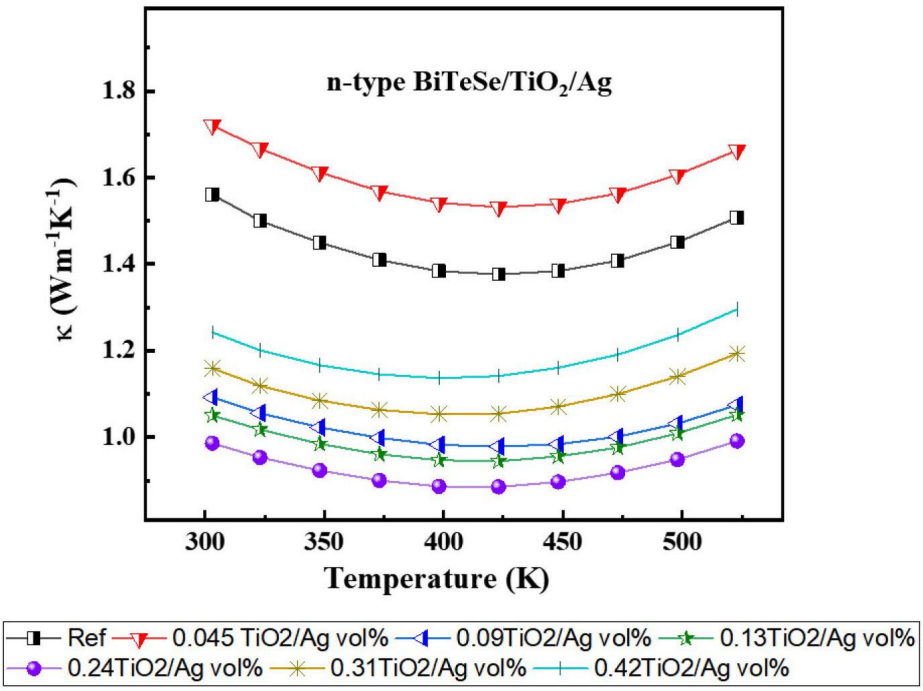
도면9


n-type BiTeSe/TiO2/Ag
PF (mWm-1K-2)
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
300
350
400
450
500
Temperature (K)
Ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09TiO2/Ag vol%
0.13TiO2/Ag vol%
0.24TiO2/Ag vol%
0.31TiO2/Ag vol%
0.42TiO2/Ag vol%

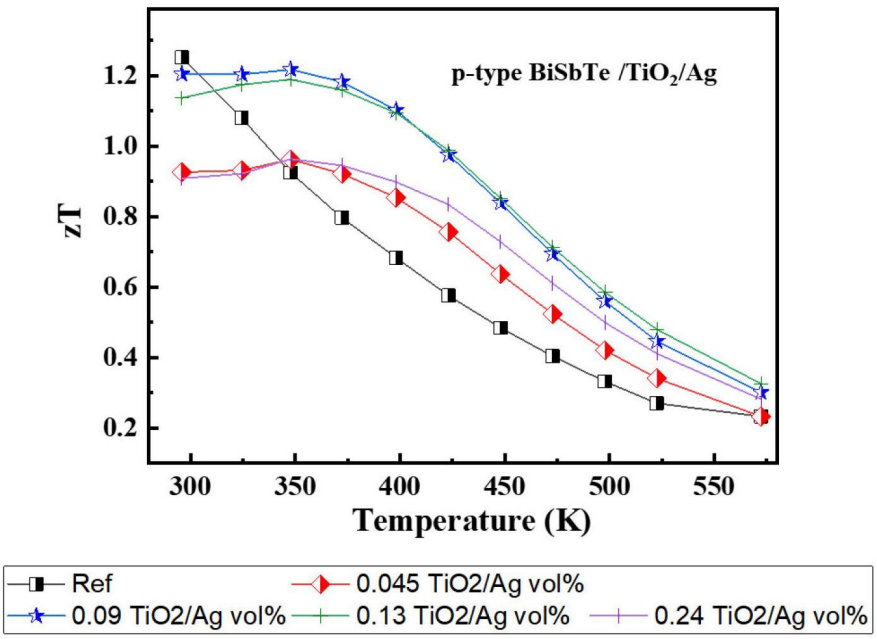
도면10


p-type BiSbTe /TiO2/Ag
κ (Wm-1K-1)
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
300
350
400
450
500
550
Temperature (K)
Ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09 TiO2/Ag vol%
0.13 TiO2/Ag vol%
0.24 TiO2/Ag vol%

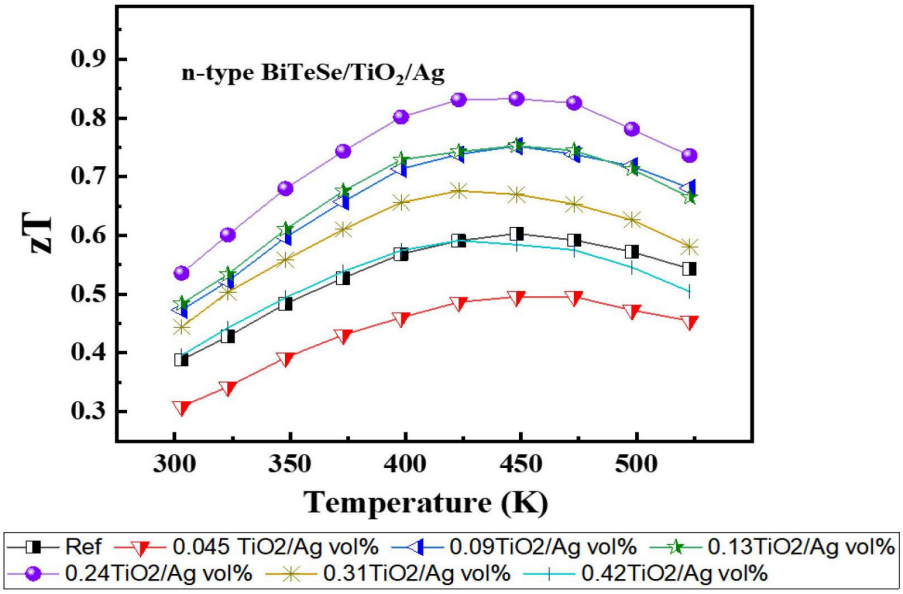
도면11


n-type BiTeSe/TiO2/Ag
κ (Wm-1K-1)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
300
350
400
450
500
Temperature (K)
Ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09TiO2/Ag vol%
0.13TiO2/Ag vol%
0.24TiO2/Ag vol%
0.31TiO2/Ag vol%
0.42TiO2/Ag vol%

도면12


p-type BiSbTe /TiO2/Ag
zT
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
300
350
400
450
500
550
Temperature (K)
Ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09 TiO2/Ag vol%
0.13 TiO2/Ag vol%
0.24 TiO2/Ag vol%

도면13


n-type BiTeSe/TiO2/Ag
zT
Temperature (K)
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
300
350
400
450
500
Ref
0.045 TiO2/Ag vol%
0.09TiO2/Ag vol%
0.13TiO2/Ag vol%
0.24TiO2/Ag vol%
0.31TiO2/Ag vol%
0.42TiO2/Ag vol%