(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0086268
(43) 공개일자 2011년07월28일

(51) Int. Cl.
H01L 35/34 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0005904
(22) 출원일자 2010년01월22일
심사청구일자 2010년01월22일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
하국현
부산광역시 북구 화명동 대림타운 410-1102
이혜문
경상남도 창원시 반림동 10 노블파크 101동 403호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김기문

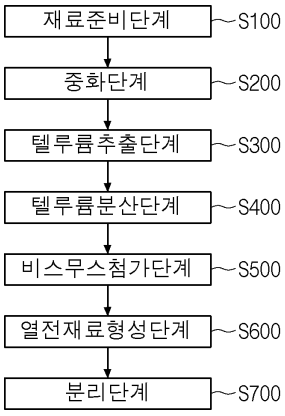
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 열전재료 제조방법

(57) 요 약

본 발명에 실시예에 따른 열전재료 제조방법은, 광석에서 구리(Cu) 추출시 생성된 부산물인 텔루륨을 포함한 수용액을 준비하는 재료준비단계와, 상기 수용액에 HNO_3 와 H_2SO_4 중 하나 이상을 투입하여 수용액을 중화하는 중화단계와, 중화된 수용액에 환원제 및 계면활성제를 첨가하여 텔루륨을 추출하는 텔루륨추출단계와, 상기 텔루륨을 용매에 용해하여 콜로이드 상태로 분산하는 텔루륨분산단계와, 상기 콜로이드에 비스무스염 및 환원제를 첨가하는 비스무스첨가단계와, 분산된 텔루륨과 비스무스를 반응시켜 열전재료를 제조하는 열전재료형성단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다. 이와 같이 구성되는 본 발명에 따르면, 광석 제련시에 생성된 부산물을 재활용하여 열전재료의 제조가 가능하므로 제조원가를 절감할 수 있으며, 원료 상태의 열전나노분말을 바로 고성능 벌크 열전소재로 제조할 수 있는 이점이 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김경태

대전광역시 서구 월평3동 하나로아파트 105동 1304호

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 HNO_3 와 H_2SO_4 중 하나 이상의 산을 투입하여 수용액을 중화하는 중화단계와,

중화된 수용액에 환원제 및 계면활성제를 첨가하여 텔루륨을 추출하는 텔루륨추출단계와,

상기 텔루륨을 용매에 재용해하여 콜로이드 상태로 분산하는 텔루륨분산단계와,

상기 콜로이드에 비스무스염 및 환원제를 첨가하는 비스무스첨가단계와,

분산된 텔루륨과 비스무스를 반응시켜 열전재료를 제조하는 열전재료형성단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 중화단계는,

상기 수용액 내부에 포함된 NaOH를 제거하는 과정임을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 텔루륨추출단계에서, 상기 환원제는 $NaBH_4$ 또는 N_2H_4가 적용됨을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 텔루륨추출단계에서, 상기 계면활성제는 나트륨이 포함되어 있는 SDS 또는 SDBS가 적용됨을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 텔루륨분산단계에서, 상기 용매는 Ethylene glycol이 적용됨을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 비스무스첨가단계에서, 상기 비스무스염 및 환원제가 첨가된 콜로이드는 가열되는 것을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 열전재료형성단계에서, 상기 열전재료는 Bi_2Te_3 상을 가지며, 100 이상 500㎚ 이하의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 비스무스첨가단계에서, 상기 비스무스염은 $BiCl_4$ 또는 $Bi_2(SO_4)_3$ 적용됨을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열전재료형성단계 이후에는,

상기 콜로이드 내부에 형성된 열전재료를 원심분리 또는 필터링하여 분리하는 분리단계가 실시됨을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 중화단계는 상온에서 진행하며 환원제 및 계면활성제 투입 후 화학반응은 60 ~ 120℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 열전재료형성단계에서, 비스무스염과 텔루륨의 반응은 불활성 분위기에서 150℃ 이상 190℃ 이하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 열전재료 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광석에서 구리(Cu) 추출시에 발생하는 부산물인 수산화나트륨(NaOH) 용액에서 추출된 텔루륨을 비스무스와 반응시켜 열전재료(Bi_2Te_3)를 제조할 수 있도록 한 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] 이러한 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] 여러 가지 열전재료 중 상온용으로 가장 유망한 소재로 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] 따라서, 열전재료를 제조하는데 있어서 잉곳 형태의 Te 원자재를 구매하여 볼밀링법으로 분쇄한 후 분말형태로 Te분말을 제조하고 이를 Bi등 타 열전분말과 혼합하는 방법으로 제조하는 등 제조방법에 있어 번거로움이 있었다. 특히 잉곳 형태의 소재를 분쇄하는 공정으로는 나노크기의 분말을 형성시키기 위해서는 기계적 밀링 공정에서 시간, 분위기, 밀링 속도 등 공정변수의 제어 등의 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 보다 구체적으로는, 광석에서 구리(Cu) 추출시에 발생하는 부산물인 수산화나트륨(NaOH) 용액에 포함된 텔루륨을 석출하고, 석출된 텔루륨과 비스무스를 반응시켜 바로 열전재료(Bi_2Te_3)를 제조할 수 있도록 한 열전재료 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 실시예에 따른 열전재료 제조방법은, 광석에서 구리(Cu) 추출시 생성된 부산물인 텔루륨을 포함한 수용액을 준비하는 재료준비단계와, 상기 수용액에 HNO_3 와 H_2SO_4 중 하나 이상의 산을 투입하여 수용액을 중화하는 중화단계와, 중화된 수용액에 환원제 및 계면활성제를 첨가하여 텔루륨을 추출하는 텔루륨추출단계와, 상기 텔루륨을 용매에 재용해하여 콜로이드 상태로 분산하는 텔루륨분산단계와, 상기 콜로이드에 비스무스염 및 환원제를 첨가하는 비스무스첨가단계와, 분산된 텔루륨과 비스무스를 반응시켜 열전재료를 제조하는 열전재료형성단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0008] 상기 중화단계는, 상기 수용액 내부에 포함된 NaOH를 제거하는 과정임을 특징으로 한다.

[0009] 상기 텔루륨추출단계에서, 상기 환원제는 $NaBH_4$ 또는 N_2H_4가 적용됨을 특징으로 한다.

[0010] 상기 텔루륨추출단계에서, 상기 계면활성제는 나트륨(Na)이 포함되어 있는 SDS 또는 SDBS가 적용됨을 특징으로 한다.

[0011] 상기 텔루륨분산단계에서, 상기 용매는 Ethylene glycol이 적용됨을 특징으로 한다.

[0012] 상기 비스무스첨가단계에서, 상기 비스무스염 및 환원제가 첨가된 콜로이드는 가열되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 열전재료형성단계에서, 상기 열전재료는 Bi_2Te_3 상을 가지며, 수 나노~수백나노미터의 크기를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 비스무스첨가단계에서, 상기 비스무스염은 $BiCl_4$ 또는 $Bi_2(SO_4)_3$가 적용됨을 특징으로 한다.

[0015] 상기 열전재료형성단계 이후에는, 상기 콜로이드 내부에 형성된 열전재료를 원심분리 또는 필터링하여 분리하는 분리단계가 실시됨을 특징으로 한다.

[0016] 상기 중화단계는 상온에서 진행하며 환원제 및 계면활성제 투입 후 화학반응은 60 ~ 120℃에서 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 열전재료형성단계에서, 비스무스염과 텔루륨의 반응은 불활성 분위기에서 150℃ 이상 190℃ 이하에서 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 이상 설명한 바와 같이 본 발명에서는, 광석에서 구리(Cu) 추출시에 발생하는 부산물인 수산화나트륨(NaOH) 용액에 포함된 텔루륨과 비스무스를 반응시켜 열전재료(Bi_2Te3)를 제조할 수 있도록 하였다.

[0019] 따라서, 광석 제련시에 생성된 부산물을 폐기하지 않고 재활용하여 열전재료의 제조가 가능하므로 제조원가를 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 나노 열전분말을 활용한 고성능 벌크 열전나노재료의 제조가 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1 은 본 발명에 의한 열전재료 제조방법을 나타낸 공정 순서도.

도 2 는 본 발명에 의한 열전재료 제조방법에 따라 제조된 열전재료를 나타낸 SEM 사진.

도 3 은 본 발명에 의한 열전재료 제조방법에 따라 제조된 열전재료의 상을 나타낸 XRD 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서는 첨부된 도 1을 참조하여 본 발명에 의한 열전재료의 제조방법을 설명한다.

[0022] 도 1에는 본 발명에 의한 열전재료 제조방법을 나타낸 공정 순서도가 도시되어 있다.

[0023] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 열전재료 제조방법을 개략적으로 설명하면, 광산에서 수거된 광석으로부터 구리원광석을 추출하는 과정에서 생성되는 부산물인 수용액으로부터 텔루륨을 추출하고, 이렇게 추출된 텔루륨을 콜로이드 상태로 분산한 후 비스무스염과 환원제를 첨가함으로써 열전재료인 Bi-Te계 소재가 얻어지도록 하는 것이다.

[0024] 이를 위해 상기 열전재료는, 광석에서 구리(Cu) 추출시 생성된 부산물인 텔루륨을 포함한 수용액을 준비하는 재료준비단계(S100)와, 상기 수용액에 HNO_3 와 H_2SO_4 중 하나 이상을 투입하여 수용액을 중화하는 중화단계(S200)와, 중화된 수용액에 환원제 및 계면활성제를 첨가하여 텔루륨을 추출하는 텔루륨추출단계(S300)와, 상기 텔루륨을 용매에 용해하여 콜로이드 상태로 분산하는 텔루륨분산단계(S400)와, 상기 콜로이드에 비스무스염 및 환원제를 첨가하는 비스무스첨가단계(S500)와, 분산된 텔루륨과 비스무스를 반응시켜 열전재료를 제조하는 열전재료형성단계(S600)를 거쳐 제조된다.

[0025] 상기 재료준비단계(S100)에서 수용액 내부에는 NaOH가 다량 포함되어 있으며, 텔루륨(Te)도 함께 용해되어 있다.

[0026] 이렇게 텔루륨과 NaOH가 포함되어 있는 수용액은 중화단계(S200)를 거쳐 중화된다. 상기 중화단계(S200)는 수용

액 내부에 포함된 NaOH를 제거하기 위한 과정으로, 상기 수용액에 HNO_3 또는 H_2SO_4를 첨가함으로써 가능하다.

[0027] 보다 구체적으로 살펴보면, 상기 중화단계(S200)는 수용액 내부에 강산성을 띠는 HNO_3 또는 H_2SO_4를 첨가하여 pH를 6 내지 7 정도로 맞춤으로써 NaOH가 중화되어 제거됨으로써 텔루륨(+)이온이 만들어지게 된다.

[0028] 이때 상기 중화단계(S200)는 상온에서 실시됨이 바람직하며, 상기 중화단계(S200)에서의 반응은 아래의 (식)과 같다.

[0029] $2Te(NaOH)(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(aq) + 2Te^+(aq)$ ····(식)

[0030] 이후 텔루륨추출단계(S300)가 실시된다. 상기 텔루륨추출단계(S300)는 텔루륨이 용해되어 있는 수용액으로부터 텔루륨을 추출하기 위한 과정으로, 화학 반응을 이용하여 추출하게 된다.

[0031] 상기 (식)에서 Te은 용액 내에서 이온화된 상태로 존재할 확률이 높으며, Te으로 핵생성되면 석출되어 침전된다.

[0032] 즉, 상기 텔루륨추출단계(S300)에서 상기 수용액에는 환원제 및 계면활성제가 첨가되며, 상기 환원제와 계면활성제는 수용액 내부에서 텔루륨 (+)이온과 화학 반응하여 텔루륨(Te)이 추출되도록 한다.

[0033] 본 발명의 실시예에서 상기 환원제는 $NaBH_4$ 또는 N_2H_4가 적용되며, 상기 계면활성제는 SDS 또는 SDBS가 적용되었다.

[0034] 상기 텔루륨추철단계(S300)를 통해 수용액 내부에 추출된 텔루륨(Te)은 수용액 내부에서 분리된 후 상기 텔루륨분산단계(S400)를 거치게 된다.

[0035] 상기 텔루륨분산단계(S400)는 상기 텔루륨추출단계(S300)에서 만들어진 텔루륨을 용매에 용해하여 콜로이드 상태로 분산하는 과정으로, 본 발명의 실시에에서 용매는 Ethylene glycol이 적용된다.

[0036] 상기와 같이 용매에 텔루륨이 분산된 상태에서 비스무스첨가단계(S500)가 실시된다.

[0037] 상기 비스무스첨가단계(S500)는 상기 열전재료형성단계(S600)가 바람직하게 실시될 수 있도록 하는 전단계로서, 상기 콜로이드에 환원제 및 비스무스염이 동시에 첨가된다.

[0038] 상기 환원제는 비스무스염과 텔루륨이 화학반응하여 Bi_2Te_3 상의 열전재료가 형성되어질 수 있도록 하는 것으로, 상기 비스무스염은 비스무스 아세테이트(Bi acetate), 비스무스 클로라이드(Bi chloride) 등 다양하게 선택 적용이 가능하며, 상기 환원제는 N_2H_4, $NaBH_4$, Haxadecanediol이 사용될 수 있다.

[0039] 이때 상기 비스무스첨가단계(S500) 중에는 콜로이드를 가열함이 바람직하다.

[0040] 이후 상기 열전재료형성단계(S600)가 진행된다. 상기 열전재료형성단계(S600)는 분산된 텔르륨과 비스무스의 반응에 의해 열전재료가 제조될 수 있도록 하는 과정으로, 실질적으로 상기 비스무스첨가단계(S500)와 열전재료형성단계(S600)는 동시에 실시된다.

[0041] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

[0042] [실시예]

[0043] 텔루륨(Te)이 포함된 수용액 500㎖에 60% 황산용액을 투입하여 pH를 5~6 수준으로 맞추어 중화단계(S200)를 실시하였다.

[0044] 이후 중화반응을 통해 전술한 (식)과 같이 텔루륨 이온(Te^+)과 Te hydroxide가 제조되며 투입된 환원제 N_2H_4에 의해 Te(+)이온은 텔루륨(Te)으로 최종 변환된다(텔루륨추출단계:S300).

[0045] 이후 텔루륨(Te) 나노분말을 ethylene glycol용매에 재용해시켜 분산하고(텔루륨분산단계(S400)), 비스무스염($BiCl_4$)과 환원제(N_2H_4)를 투입하여 분산된 텔루륨이온(Te^+)과 비스무스(Bi)염에서 나오는 비스무스를 반응시키게 된다.

[0046] 이와 같은 과정에 따라 Bi_2Te_3상을 중심으로 화학양론적으로 Te이 많거나 적은 조성을 가지는 열전재료가 만들어지며, 콜로이드 내부에 형성된 열전재료는 분리단계(S700)를 거쳐 분말 상태로 추출된다.

[0047] 상기 분리단계(S700)는 원심분리나 필터링을 통해 상기 콜로이드 내부에 형성되어 있는 열전재료를 분말상태로 분리하는 과정이다.

[0048] 상기와 같은 과정에 따라 제조된 열전재료는 첨부된 도 2와 같다.

[0049] 도 2는 본 발명에 의한 열전재료 제조방법에 따라 제조된 열전재료를 나타낸 SEM 사진으로서, 상기 열전재료는 100 내지 200㎚ 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0050] 또한, 도 3은 본 발명에 의한 열전재료 제조방법에 따라 제조된 열전재료의 조성을 보인 XRD 결과로서, 실험결과와 같이 텔루륨(Te)이 많이 포함된 Bi_2Te_3상임을 확인할 수 있다.

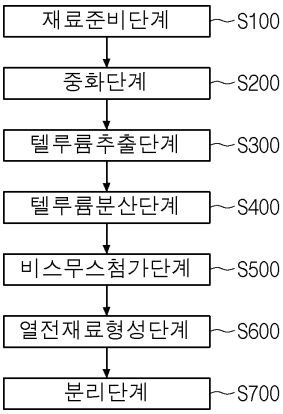
[0051] 지금까지 설명한 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 구체적인 일예들에 불과하며, 제조 과정상의 온도, 시간, 환원제 및 계면활성제 등의 분율 등과 같은 처리 조건 등은 당업자에 의하여 선택적으로 변형가능할 것이다.

부호의 설명

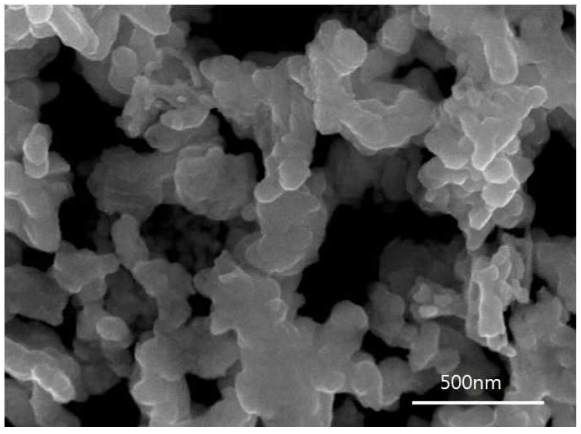
[0052]
S100. 재료준비단계
S200. 중화단계
S300. 텔루륨추출단계
S400. 텔루륨분산단계
S500. 비스무스첨가단계
S600. 열전재료형성단계
S700. 분리단계

도면

도면1



도면2



도면3

