(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월08일
(11) 등록번호 10-1794955
(24) 등록일자 2017년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/14 (2006.01) *H01L 35/16* (2006.01)
H01L 35/18 (2006.01) *H01L 35/30* (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/14 (2013.01)
H01L 35/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0062341
(22) 출원일자 2016년05월20일
심사청구일자 2016년05월24일
(56) 선행기술조사문헌
J. Li, Q. Tan, J. F. Li et al., "BiSbTe-based nanocomposites with high ZT: the effect of SiC nanodispersion on thermoelectric ," Advanced Functional Materials, vol. 23, no. 35, pp.4317-4323. (2013)
JP05636419 B

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김경태
부산광역시 북구 화명동
김성대
부산광역시 북구 낙동북로 737 109동 706호 (구포동,유림노르웨이숲)
김영국
경상남도 창원시 마산회원구 양덕서로 30 114동 3404호 (양덕동,메트로시티)
(74) 대리인
이원희

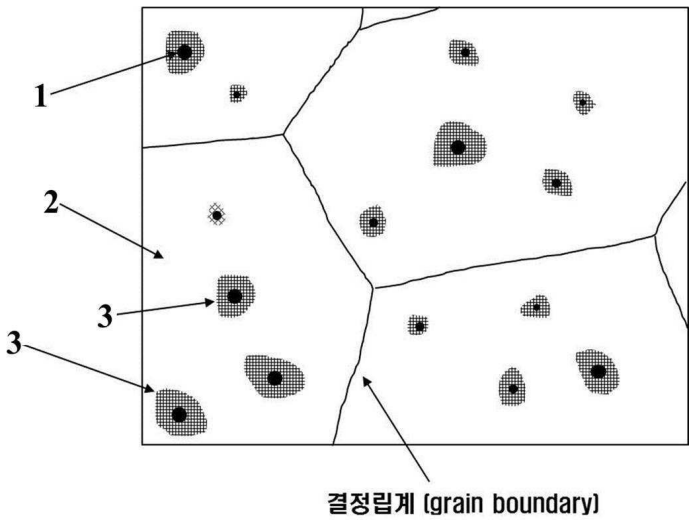
전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 이우찬

(54) 발명의 명칭 **메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 Bi-Te계 기지; 상기 기지에 분산된 직경 1 내지 10 nm 크기를 갖는 고경도 나노입자; 및 상기 나노입자의 외면에 형성된 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 메타계면;을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 35/18 (2013.01)
H01L 35/30 (2013.01)
H01L 35/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711029631
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프론티어연구개발사업
연구과제명 체열 발전용 웨어러블 열전소자기술 개발(2/2)
기 여 율 90/100
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345238549
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원사업
연구과제명 그래핀 기반 열전나노복합재료 합성공정 연구(3/3)
기 여 율 10/100
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

Bi-Te계 기지;

상기 기지에 분산된 직경 1 내지 10 nm 크기를 갖는 나노입자; 및

상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자 경계에 형성된 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 메타계면;을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Bi-Te계 기지는 Bi-Sb-Te계인 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 나노입자는 나노 다이아몬드(nano diamond, ND), 질화붕소(BN), 탄화붕소(B_4C), 텅스텐 카바이드(WC), 타이타늄 카바이드(TiC), 탄탈륨 카바이드(TaC) 및 바나듐 카바이드(VC)로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 나노입자는 0차원 점(dot) 형태인 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 나노 다이아몬드(ND)는 상기 기지 중량 대비 0.01 내지 0.2 부피%를 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 메타계면은 상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자의 경계면에 형성된 포논의 산란을 증가시키고 전하량을 증가시키는 결정구조 또는 조성을 갖는 나노 크기의 결함층인 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 메타계면은 비스무스(Bi) 또는 안티몬(Sb) 원자가 텔레륨(Te) 원자와 위치를 바꾼 안티사이트 결함(Anti-site defect)의 형태인 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 메타계면은 상기 Bi-Te계 기지보다 안티몬(Sb)의 양이 상대적으로 많은 조성을 갖는 결함의 형태인 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 메타계면은 상기 나노입자를 3차원적으로 둘러싸는 쉘(shell) 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 메타계면은 상기 나노입자의 일부를 둘러싸는 2차원 판형태를 갖는 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 메타계면은 상기 Bi-Te계 기지보다 전하량이 높은 결정구조 또는 조성을 갖는 결함층인 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 열전복합재료는 메타계면이 없는 열전재료에 비해, 높은 전하농도 및 낮은 열전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료.

청구항 13

제1항의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 포함하는 열전소자.

청구항 14

제13항의 열전소자를 포함하는 열전모듈.

청구항 15

Bi-Te계 기지 및 1 내지 10 nm 크기의 직경을 갖는 나노입자를 용기에 넣고 100 rpm 이상의 속도로 볼 밀링하여 Bi-Te계 열전복합분말을 형성하는 단계(단계 1); 및

상기 Bi-Te계 열전복합분말을 소결하여 상기 나노입자 외면에 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 메타계면을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 단계 1의 볼 밀링은 1차 및 2차로 수행되는 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 단계 1의 볼 밀링을 수행하는 총 시간은 2시간 내지 24시간인 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 제조방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 단계 2의 소결은 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering)공정으로 수행되는 것을 특징으로 하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 열전현상(Thermoelectric effect)은 열과 전기 사이의 가역적, 직접적인 에너지 변환을 의미하며, 재료 내부의 전자(electron)와 정공(홀, hole)의 이동에 의해 발생하는 현상이다. 이러한 열전현상은 외부로부터 인가된 전류에 의해 형성된 양단의 온도차를 이용하여 냉각분야에 응용하는 펠티어 효과(Peltier effect)와 재료 양단의 온도차로부터 발생하는 기전력을 이용하여 발전분야에 응용하는 제벡효과(Seebeck effect)로 구분된다.

[0005] 최근 열전재료는, 열전발전 특성을 이용하여 산간벽지용, 우주용, 군사용 등의 특수 전원장치로의 사용되고 있으며, 또 열전냉각 특성을 이용하여 반도체 레이저 다이오드, 적외선 검출소자 등에서 정밀한 온도제어나 컴퓨터 관련 소형 냉각기둥 등에 사용되고 있다.

[0006] 또한, 현재 온도전자기기의 발열문제에 대응하는 능동형 냉각 시스템과 DNA에 응용되는 정밀온도제어 시스템 등 기존의 냉매가스 압축방식의 시스템으로는 해결 불가능한 분야에서의 수요가 확대되고 있다. 열전냉각은 환경문제를 유발하는 냉매가스를 사용하지 않는 무진동, 저소음의 친환경 냉각기술이며, 고효율의 열전냉각재료의 개발로 냉장고, 에어컨 등 범용냉각 분야에까지 응용의 폭을 확대할 수 있다. 또한 자동차 엔진부, 산업용 공장 등에서 열이 방출되는 부분에 열전재료를 적용하면 재료 양단에 발생하는 온도차에 의한 발전이 가능하다. 태양에너지 사용이 불가능한 화성, 토성 등의 우주 탐사선에는 이미 이러한 열전발전시스템이 가동되고 있다.

[0008] 이러한 열전냉각 및 발전의 응용을 제한하는 가장 큰 요소는 재료의 낮은 에너지 변환효율이다. 열전재료의 성능은 무차원 성능 지수(dimensionless figure of merit)로 통칭 되며, 이는 하기 수학식 1과 같이 정의되는 무차원 열전성능지수(dimensionless figure of merit)(ZT)값을 사용한다.

[0009] <식 1>

[0010] $$ZT = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} T$$

[0011] σ : 전기전도도

[0012] κ : 열전도도

[0013] α : 제벡계수

[0014] T : 절대온도

[0016] 그러나, 전기 전도도와 제벡계수는 어느 한쪽의 성능을 증가시키면 다른 한쪽이 감소하는 상반 관계를 나타내어, 상기 <식 1>에 나타낸 바와 같이, 열전재료의 열전성능지수(ZT)를 증가시키기 위해서 제벡계수와 전기전도도는 증가시키고 열전도도는 감소시키는 것이 중요하다.

[0018] 한편, 제벡계수는 하기 <식 2>로 정의될 수 있으며, 따라서, 전하의 유효질량(effective mass)이 증가될 때 제벡계수가 증가될 수 있다.

[0020] <식 2>

$$\alpha = \frac{8\Pi^2 K_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\Pi}{3n}\right)^{2/3}$$

[0021]

[0022] α : 제벡계수

[0023] m^* : 전하유효질량

[0024] K_B : 볼츠만 상수

[0025] n : 전하밀도

[0027] 열전소재의 성능을 향상시키기 위한 종래의 기술로, 대한민국 공개특허 제10-2012-0086766호에서는 나노컴포지트 열전소재 및 그 제조방법이 개시된 바 있으며, 상세하게는 열전소재 매트릭스 및 상기 매트릭스 내에 분산된 나노 구조체를 포함하여 열전도도를 낮춤으로써 열전 성능을 향상시킨 열전소재 및 그 제조방법이 개시되었다.

[0028] 하지만, 상기의 경우, 열전도도를 낮춤으로써 열전 성능의 일부 향상을 가져오는 반면, 전기전도도를 향상시키지 못하는 문제가 있다.

[0030] 또한, 열전소재의 성능을 향상시키기 위한 종래의 기술로, 대한민국 공개특허 제10-2013-0017654호에서는 그래핀 함유 복합 적층체, 그 제조방법, 이를 포함하는 열전재료 및 열전모듈과 열전 장치를 개시한 바 있으며, 상세하게는 그래핀 및 열전무기물을 포함하며, 상기 그래핀과 열전무기물 사이에 이온 결합이 형성된 자기 조립 구조체인 복합 적층체 및 그 제조방법이 개시되었다.

[0031] 하지만, 상기와 같이 탄소계 나노소재로서 그래핀, 그래핀 산화물 또는 탄소나노튜브등 1차원 또는 2차원의 나노소재가 사용한 경우, 선과 면 형태의 구조적인 특성으로 분산에 있어 비교적 복잡한 화학공정이 필요하거나, 정확한 입도 제어가 용이하지 않아 정확한 물성 예측이 어려운 단점이 있다.

[0033] 이에, 본 발명자들은 Bi-Te계 열전소재를 연구하던 중, 고경도의 나노입자를 Bi-Te계 기지 내에 분산시킬 때, 상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자의 경계면에 원자배열의 변화에 의해 포논의 산란이 향상되고 전하의 이동이 적절히 제어되는 나노크기의 결함층, 즉, 메타계면을 형성시켜 열전도도를 낮추는 동시에 전기전도도를 향상시키고 이를 통해 열전성능지수(ZT)를 향상시킨 Bi-Te계 열전복합재료를 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0035] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2012-0086766호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2013-0017654호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0036] 본 발명의 목적은

[0037] 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0039] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은

[0040] Bi-Te계 기지;

[0041] 상기 기지에 분산된 직경 1 내지 10 ㎚ 크기를 갖는 고경도 나노입자; 및

[0042] 상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자 경계에 형성된 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 메타계면;을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 제공한다.

[0044] 또한, 본 발명은

[0045] 상기 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 포함하는 열전소자를 제공한다.

[0047] 나아가, 본 발명은

[0048] 상기 열전소자를 포함하는 열전모듈을 제공한다.

[0050] 더 나아가, 본 발명은

[0051] Bi-Te계 기지 및 1 내지 10 nm 크기의 직경을 갖는 고경도 나노입자를 용기에 넣고 100 rpm 이상의 속도로 볼밀링하여 Bi-Te계 열전복합분말을 형성하는 단계(단계 1); 및

[0052] 상기 Bi-Te계 열전복합분말을 소결하여 상기 나노입자 외면에 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 메타계면을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0054] 본 발명의 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 나노입자 외면에 형성된 메타계면에 의해 포논 산란이 증가되어 열전도도를 낮추는 동시에, 전기적 물성이 제어되는 장점이 있다. 또한, 상기 나노입자 외면에 형성된 메타계면이 다양한 크기 및 형태에 의해 전하량이 증가되어, 전기전도도가 증가되고, 동시에 전하의 유효 질량(effective mass)이 적절히 증가되어 제벡계수의 강하를 최소화할 수 있는 장점이 있다.

[0055] 즉, 상기 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 우수한 무차원 열전성능지수(ZT)를 나타내므로, 상기 재료를 이용하여 열전변환 효율이 우수한 열전소자 및 열전모듈을 형성할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 본 발명의 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 나타낸 모식도이고,

도 2는 본 발명의 메타계면의 다양한 형태를 나타낸 모식도이고,

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 구면수차 보정된 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과 사진이고,

도 4은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 구면수차 보정된 투과전자현미경(TEM)으로 고배율에서 관찰한 결과 사진이고,

도 5는 도 3의 AB 선 부분의 성분을 분석한 에너지 분산 X-선 분광분석(EDS) 의 결과 그래프이고,

도 6는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에 대한 라만 분광분석(Raman spectroscopy) 결과 그래프이고,

도 7 및 8은 본 발명의 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에 대해 구면수차 보정된 주사투과전자현미경(STEM)장비로 확인한 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM) 결과 사진이고,

도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 나노다이아몬드(ND)의 함량에 따른 표면을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이고,

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 나노다이아몬드(ND)의 함량에 따른 전하의 농도 및 이동도를 나타낸 그래프이고,

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 나노다이아몬드(ND)의 함량에 따른 전기 전도도를 나타낸 그래프이고,

도 12는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 나노다이아몬드(ND)의 함량에 따른 제벡계수를 나타낸 그래프이고,

도 13은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 나노다이아몬드

함량에 따른 열 전도도를 나타낸 그래프이고,

도 14는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 메타계면을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 나노다이아몬드(ND)의 함량에 따른 열전재료의 무차원 열전성능지수(ZT)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 본 발명은

[0059] Bi-Te계 기지;

[0060] 상기 기지에 분산된 직경 1 내지 10 nm 크기를 갖는 고경도 나노입자; 및

[0061] 상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자 경계에 형성된 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 메타계면;을 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 제공한다.

[0063] 이하, 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 도면을 참고하여 상세히 설명한다.

[0065] 본 명세서 상의 '메타계면'은 상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자의 경계면에 형성된 원자배열의 변화에 의한 나노 크기의 결함층으로, 포논의 산란을 증가시키고 전하량을 증가시키는 결정구조 또는 조성을 갖는 나노 크기의 결함층을 의미한다.

[0067] Bi-Te계 열전재료는 450 K 이하의 저온 배폐열 전환용 소재로 유망한 소재로, 상온 근방에서의 우수한 열전성능을 나타내어, 고집적 소자 및 각종 센서 등의 방열에 사용될 수 있다.

[0069] 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 도 1에 나타낸 바와 같이, Bi-Te계 기지를 포함한다.

[0071] 이때, 상기 Bi-Te계 기지는 p형 도펀트(dopant)인 안티몬(Sb)이 포함된 Bi-Sb-Te계인 것이 바람직하다.

[0072] 이는 p형 정공, 즉, 전하의 양을 증가시키기 위한 것으로, 나노입자가 상기 p형 Bi-Sb-Te계 기지에 분산되는 과정에서 p형 정공의 양을 증가시키고, 높은 전기전도도 및 낮은 열전도도를 나타낼 수 있어 결과적으로 상기 안티몬(Sb)이 포함된 Bi-Sb-Te계를 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 우수한 열전성능을 나타낼 수 있다.

[0074] 이때, 상기 Bi-Te계 기지는 $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$(여기서, $1.0<x<1.7$)인 것이 바람직하지만, 이에 제한된 것은 아니다.

[0076] 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 기지에 분산된 직경 1 내지 10 nm 크기를 갖는 고경도 나노입자를 포함한다.

[0077] 상기 나노입자는 상기 열전복합재료의 열전성능을 향상시키기 위한 것으로, 나노입자가 기지에 고르게 분산된 경우 포논 산란 효과가 커져 열전도도가 낮아지는 효과가 있으며 이를 통해, 열전성능을 향상시킬 수 있다.

[0079] 이때, 상기 나노입자가 직경 1 내지 10 nm의 크기를 가짐으로써 열전도도가 감소되고 전기적 물성의 제어를 통해 우수한 열전성능을 나타내는 장점이 있다.

[0080] 즉, 직경 1 내지 10 nm의 작은 크기를 갖는 나노입자가 열전재료 내부에 단순 분산될 경우, 상기 기지 및 나노입자의 경계면에서 포논 산란 효과가 나타나 전하의 이동특성이 제어되어 전기전도도가 향상될 수 있는 반면, 상기 나노입자의 직경이 10 nm를 초과할 경우, 포논 산란 효과는 유지될 수 있지만 전하의 산란현상도 동시에 증가되어 전기 전도도의 저하가 발생해, 결과적으로 열전성능을 나타내는 열전성능지수(ZT)의 향상을 저해시킬 수 있다.

[0082] 이때, 상기 나노입자는 1 내지 10 nm 사이 범위의 다양한 크기 및 0차원의 구형, 다면체형 및 장단비가 비슷한 원통형과 같은 다양한 형태를 가질 수 있으며, 상기 나노입자는 상기 다양한 형태 및 다른 크기의 나노입자가 적절한 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0083] 이는 상기 나노입자의 크기 및 형태에 따라 상기 메타계면의 크기 및 형태가 달라지므로 결국 광범위한 파장대의 포논 산란에 의해 열전도도 감소가 극대화 될 수 있기 때문이다.

[0085] 또한, 상기 나노입자는 고경도를 갖는 것이 바람직하다. 이때, 상기 고경도는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 제조하는 과정에서 상기 나노입자가 깨지는 등의 변형이 발생 되지 않을 수 있을 정도의 경도를 말한다. 이는 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 제조하는 과정에서 전하의 이동특성 및 포논의 이동특성을 동시에 제어할 수 있는 메타계면을 형성하기 위한 공정 중 상기 나노입자가 깨지는 등의 변형 없이 열전재료 내부에 분산

되도록 하기 위한 것이다.

[0087] 이때, 상기 고경도 나노입자는 상기 열전복합재료의 열전도도를 낮추는 동시에 전기전도도를 향상시키기 위해 나노 다이아몬드(nano diamond, ND), 질화붕소(BN), 탄화붕소(B_4C), 텅스텐 카바이드(WC), 타이타늄 카바이드(TiC), 탄탈륨 카바이드(TaC) 및 바나듐 카바이드(VC)로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0089] 종래의 경우, Bi-Te기지의 열전물성을 향상시키기 위해 포함시킨 나노입자로 비전도성의 산화물 또는 비산화물 나노입자인 ZrO_2, Al_2O_3 및 SiC가 있으나, 상기 소재의 사용으로 열전도도의 감소는 이루었지만 전기적 물성 저하가 이루어져 열전 성능 향상에 어려움이 있었다. 반면, 본 발명의 경우, 1 내지 10 nm 크기의 나노 다이아몬드(nano diamond, ND), 질화붕소(BN), 탄화붕소(B_4C), 텅스텐 카바이드(WC), 타이타늄 카바이드(TiC), 탄탈륨 카바이드(TaC) 및 바나듐 카바이드(VC)로부터 선택되는 1종 이상의 고경도 나노입자를 사용함으로써, 낮은 열전도도 및 높은 전기 전도도를 나타내는 장점이 있다.

[0091] 한편, 상기 나노입자가 나노 다이아몬드(ND)일 경우, 상기 나노 다이아몬드(ND)는 기지 중량 대비 0.01 내지 0.2 부피%를 포함되는 것이 바람직하다.

[0092] 이는 상기 나노 다이아몬드(ND)를 포함함으로써, 본 발명의 열전복합재료의 열전성능지수(ZT)를 향상시키기 위한 것으로, 만약, 상기 나노 다이아몬드(ND)가 기지 중량 대비 0.01 부피% 미만 포함될 경우, 나노 다이아몬드(ND)에 의한 효과가 미비해 열전성능지수(ZT)가 향상되지 않을 수 있고, 상기 나노 다이아몬드(ND)가 기지 중량 대비 0.2 부피%를 초과하여 포함될 경우, 상기 나노 다이아몬드(ND)의 분산성이 떨어져 전하의 이동이 저해되고 이로 인해 전기 전도도가 향상되지 않아 열전성능이 향상되지 않을 수 있으며, 또한, 추가되는 중량이 늘어나 열전재료의 단가를 상승시키는 문제가 발생될 수 있다.

[0094] 하지만, 상기 나노입자가 이에 제한된 것이 아니며, 변형 없이 열전소재 내에 분산될 수 있도록 높은 경도를 갖는 다른 나노입자가 사용될 수 있다.

[0096] 한편, 상기 나노입자는 0차원의 점(dot) 형태를 갖는 것이 바람직하다.

[0097] 이는 상기 열전복합재료가 균일한 입도를 갖기 위한 것으로, 종래의 탄소계 나노소재로서 그래핀, 그래핀 산화물 또는 탄소나노튜브등 1차원 또는 2차원의 나노소재가 사용된 경우, 1차원의 선 및 2차원의 면 형태의 나노구조체의 특성으로 분산에 있어 비교적 복잡한 화학공정이 필요하거나, 정확한 입도 제어가 용이하지 않아 정확한 물성 예측이 어려운 단점이 있다.

[0098] 반면, 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 경우, 0차원 점(dot) 형태의 나노입자를 포함함으로써, 제조시 입도 제어가 용이하고, 상기 입도를 제어함으로써 물성을 특정할 수 있는 장점이 있다.

[0100] 한편, 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자 경계에 형성된 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 메타계면을 포함한다.

[0101] 즉, 상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자의 경계면에 형성된 원자배열의 변화에 의한 나노크기의 결함층으로, 포논의 산란을 증가시키고 전하량을 증가시키는 결정구조 또는 조성을 갖는 나노 크기의 결함층을 의미한다.

[0103] 상기 메타계면은 상기 나노입자를 분산시키기 위해 상기 나노입자 및 열전재료를 고에너지로 혼합하는 과정에서 발생될 수 있다. 즉, 외부의 힘에 의하여 상기 나노입자가 열전재료 내부에 인위적으로 삽입됨에 따라 잉여의 변형 에너지(strain energy)가 발생 되고 이때 열전재료의 결정 격자 및 나노입자의 경계에서 원자배열이 변화하는 현상이 발생될 수 있다.

[0105] 상기 메타계면은 상기와 같은 원자배열의 변화에 의한 것으로, 열전재료의 결정 격자 및 나노입자의 경계에 국부적으로 변형 에너지(strain energy)가 축적된 인공적인 결함층일 수 있다.

[0106] 즉, 열전재료 결정격자 내부에 나노입자들이 인위적으로 포함될 때 상기 열전재료의 격자변형에 의해 에너지가 잔류 되고, 내부에 형성되는 변형 에너지가 상기 나노입자와 상기 열전재료의 경계면에 특정한 격자결함의 형태로 나타나 포논과 전하의 이동특성을 동시에 제어할 수 있다.

[0108] 예를 들어, 상기 메타계면은 비스무스(Bi) 또는 안티몬(Sb) 원자가 텔레륨(Te) 원자와 위치를 바꾼 안티 사이트 결함(Anti-site defect)의 형태일 수 있다.

[0109] 즉, 상기 원자배열의 변화는 안티몬(Sb) 또는 비스무스(Bi) 사이의 전자 친화도의 근소한 차이에 의하여 텔레륨(Te) 자리를 이들 소재 중 하나가 선점하는 안티 사이트 결함(Anti-site defect)의 형태로 발생될 수 있으며,

상기 메타계면은 상기 원자배열의 변화에 의해 정공(hole)이 하나 더 생성된 결함의 형태로, 포논의 산란을 증가시키고 전하량을 증가시킬 수 있다.

[0111] 또한, 상기 메타계면은 상기 Bi-Te계 기지보다 안티몬(Sb)의 양이 상대적으로 많은 조성을 갖는 형태일 수 있다.

[0112] 즉, Bi_2Te_3는 n형 반도체 특성을 가지고, Sb_2Te_3는 p형 반도체의 특성을 가지는데, 메타계면에서 Bi원자가 Sb원자보다 적은 조성의 결정구조를 형성함에 따라, p형 반도체로 알려진 Sb_2Te_3의 양이 n형 반도체인 Bi_2Te_3양 보다 많아지기 때문에 홀(hole) 전하 농도를 증가시켜 전기적 물성 제어를 할 수도 있다.

[0114] 또한, 상기 메타계면은 상기 Bi-Te계 기지보다 전하량이 높은 결정구조 또는 조성을 갖는 결함층으로, 상기 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 전하를 증가시킬 수 있다.

[0116] 한편, 상기 나노입자 및 메타계면은 다양한 크기로 갖는 것이 바람직하다.

[0117] 이는 상기 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 열 전도도를 더욱 감소시키고 동시에 전기적 물성 제어를 하기 위한 것이다.

[0118] 종래의 경우, 나노입자 도입을 통해 형성되는 열전소재 및 나노입자 사이의 단순한 경계면만을 사용하여 포논 산란을 중점적으로 제어하여 전하의 산란에 의해 전기 전도도를 막지 못하는 문제점이 있다.

[0119] 반면, 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 경우, 상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자 경계에 다양한 크기를 갖는 메타계면을 형성시킴으로써 포논과 전하의 이동특성을 동시에 제어하는 장점이 있다.

[0120] 상기 메타계면은 상기 다양한 크기를 갖는 나노입자에 의해 다양한 크기 및 형태를 가질 수 있다. 이때, 상기 메타계면의 크기가 다양할수록 여러 종류의 파장영역의 포논을 고루 산란시킬 수 있기 때문에, 열전도도를 더욱 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 메타계면 내의 전하 농도를 증가시켜 전기적 물성을 제어할 수도 있다.

[0123] 예를 들어, 상기 메타계면은 도 2에 나타낸 바와 같이, 상기 나노입자를 3차원적으로 둘러싸는 쉘(shell) 형태를 가질 수 있다.

[0124] 예를들어, 상기 메타계면은 상기 나노입자를 둘러싸는 직경이 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배 이내의 다양한 크기를 갖는 구형, 육면체형, 방추형 및 원통형의 쉘(shell) 형태일 수 있다.

[0125] 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 다양한 두께를 갖는 메타계면은 전하의 이동을 제어하는 역할을 수행함으로써 전기전도도 및 제벡지수를 적절히 향상시켜 열전 성능을 보다 증가시키는 역할을 수행할 수 있다.

[0127] 또한, 상기 메타계면은 도 2에 나타난 바와 같은 상기 나노입자의 일부를 둘러싸는 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배 이내의 다양한 크기를 갖는 2차원 판형태 즉, 일부는 메타계면이 형성되어 있되, 다른 일부는 Bi-Te 기지와 접하는 형태를 가질 수 있다.

[0129] 상기 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 전기 전도도가 향상되는 동시에 전하의 유효질량(effective mass)이 증가되고 제벡계수의 강하가 최소화되거나 증가할 수 있으며, 또한, 포논 산란은 상기 나노입자 둘레에 형성된 메타계면, 상기 Bi-Te계 기지 및 메타계면이 만나는 경계면 및 나노입자 와 메타계면의 경계면에서 동시에 산란되는 효과가 발생하여 격자 열전도도가 크게 감소 되는 장점이 있다. 즉, 높은 전기 전도도 및 제백계수 및 낮은 열전도도로 인해 보다 우수한 열전성능지수(ZT)를 나타내는 장점이 있다.

[0131] 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 우수한 열전성능지수(ZT)를 나타내므로, 열전소자 및 열전모듈에 사용될 수 있으며, 특히 저온 배폐열 전환용 소재로 될 수 있다.

[0133] 또한, 본 발명은

[0134] Bi-Te계 기지 및 1 내지 10 nm 크기의 직경을 갖는 고경도 나노입자를 용기에 넣고 100 rpm 이상의 속도로 볼밀링하여 Bi-Te계 열전복합분말을 형성하는 단계(단계 1); 및

[0135] 상기 Bi-Te계 열전복합분말을 소결하여 상기 나노입자 외면에 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 메타계면을 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0137] 이하 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0139] 본 발명에 따른 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 제조방법에 있어, 단계 1은 Bi-Te계 기지 및 1 내지 10 nm 크기

의 직경을 갖는 고경도 나노입자를 용기에 넣고 100 rpm 이상의 속도로 볼 밀링하여 Bi-Te계 열전복합분말을 형성하는 단계이다.

[0141] 상기 단계 1은 Bi-Te계 기지 및 나노입자를 혼합하는 단계로, 이때, 볼 밀링을 100 rpm 이상의 속도로 수행하는 것이 바람직하다. 이는 Bi-Te계 열전복합재료의 전기 전도도를 향상시켜 열전성능지수(ZT)를 보다 향상시키기 위해 Bi-Te계에 분산된 나노입자 둘레에 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배의 두께를 갖는 메타계면을 형성하기 위한 것이다.

[0143] 만약 상기 볼 밀링을 100 rpm 미만의 속도로 수행할 경우, 결함이 형성될 수는 있으나, 나노입자 및 기지의 경계선에 해당하는 결함을 형성할 뿐 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배의 두께를 갖는 메타계면이 형성되지 않을 수 있다.

[0145] 또한, 상기 단계 1의 볼 밀링을 수행하는 총 시간은 2시간 내지 24시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0147] 만약 상기 볼 밀링을 2시간 미만의 시간동안 수행할 경우, Bi-Te계 기지의 조성이 균일하지 않은 문제가 발생될 수 있고 상기 볼 밀링을 24시간을 초과하는 시간동안 수행할 경우, 상기 나노입자가 균일하게 분산되지 않고 다시 뭉쳐 응집되는 문제가 발생될 수 있다.

[0149] 하지만, 상기 단계 1의 볼 밀링 수행시간이 이에 제한된 것은 아니며, 혼합시키는 분말의 크기, 종류 및 형태에 따라 달라질 수 있다.

[0151] 한편, 상기 단계 1의 Bi-Te계 기지는, p형 도펀트(dopant)인 안티몬(Sb)이 포함된 Bi-Sb-Te계인 것이 바람직하다.

[0152] 이는 p형 정공, 즉, 전하의 양을 증가시키기 위한 것으로, 나노입자가 상기 p형 Bi-Sb-Te계 기지에 분산되는 과정에서 p형 정공의 양을 증가시키고, 높은 전기전도도 및 낮은 열전도도를 나타낼 수 있어 결과적으로 상기 안티몬(Sb)이 포함된 Bi-Sb-Te계를 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 우수한 열전성능을 나타낼 수 있다.

[0153] 이때, 상기 Bi-Te계 기지는 $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$(여기서, $1.0<x<1.7$)인 것이 바람직하지만, 이에 제한된 것은 아니다.

[0155] 또한, 상기 단계 1의 나노입자는 상기 Bi-Te계 열전복합재료의 열전도도를 낮추고 전기 전도도가 높여, 우수한 열전성능지수(ZT)를 갖도록 하기 위해 직경 1 내지 10 nm 크기를 갖는 나노입자를 사용하는 것이 바람직하다.

[0156] 즉, 나노입자의 크기가 작을수록, 포논 산란 효과가 증가될 수 있고 동시에 전기 전도도가 향상되지만, 만약, 상기 나노입자의 직경이 10 nm를 초과할 경우, 포논 산란 효과가 증가 되는 반면, 전하의 산란도 동시에 발생되, 전기 전도도가 감소되어 결과적으로 열전성능지수(ZT)의 향상을 저해시킬 수 있다.

[0158] 이때, 상기 나노입자가 직경 1 내지 10 nm의 크기를 가짐으로써 열전도도가 감소되고 전기적 물성의 제어를 통해 우수한 열전성능을 나타내는 장점이 있다.

[0159] 즉, 직경 1 내지 10 nm의 작은 크기를 갖는 나노입자가 열전재료 내부에 단순 분산될 경우, 상기 기지 및 나노입자의 경계면에서 포논 산란 효과가 나타나 전하의 이동특성이 제어되어 전기전도도가 향상될 수 있는 반면, 상기 나노입자의 직경이 10 nm를 초과할 경우, 포논 산란 효과는 유지될 수 있지만 전하의 산란현상도 동시에 증가되어 전기 전도도의 저하가 발생해, 결과적으로 열전성능을 나타내는 열전성능지수(ZT)의 향상을 저해시킬 수 있다.

[0161] 또한, 상기 나노입자는 고경도를 갖는 것이 바람직한데, 이는 상기 100 rpm 이상의 속도로 볼 밀링할 때 상기 나노입자가 깨지는 등의 변형을 일으키지 않게 하기 위한 것이다.

[0163] 이때 상기 나노입자는 나노 다이아몬드(nano diamond, ND), 질화붕소(BN), 탄화붕소(B_4C), 텅스텐 카바이드(WC), 타이타늄 카바이드(TiC), 탄탈륨 카바이드(TaC) 및 바나듐 카바이드(VC)로부터 선택되는 1종 이상의 소재가 사용될 수 있으며, 상기 열전복합재료의 입도 제어를 용이하게 하기 위해 0차원의 점(dot) 형태인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0165] 한편, 상기 나노입자가 나노 다이아몬드(ND)일 경우, 상기 나노 다이아몬드(ND)는 기지 중량 대비 0.01 내지 0.2 부피%를 포함되는 것이 바람직하다.

[0166] 이는 상기 나노 다이아몬드(ND)를 포함함으로써, 본 발명의 열전복합재료의 열전성능지수(ZT)를 향상시키기 위한 것으로, 만약, 상기 나노 다이아몬드(ND)가 기지 중량 대비 0.01 부피% 미만 포함될 경우, 나노 다이아몬드(ND)에 의한 효과가 미비해 열전성능지수(ZT)가 향상되지 않을 수 있고, 상기 나노 다이아몬드(ND)가 기지 중량

대비 0.2 부피%를 초과하여 포함될 경우, 상기 나노 다이아몬드(ND)의 분산성이 떨어져 전하의 이동이 저해되고 이로 인해 전기 전도도가 향상되지 않아 열전성능이 향상되지 않을 수 있으며, 또한, 추가되는 중량이 늘어나 열전재료의 단가를 상승시키는 문제가 발생될 수 있다.

[0168] 본 발명에 따른 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 제조방법에 있어, 단계 2는 상기 Bi-Te계 열전복합분말을 소결하여 상기 나노입자 외면에 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 메타계면을 형성하는 단계이다.

[0170] 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조한 복합분말을 소결하여 복합재료를 형성하는 단계로, 상기 단계를 통해 상기 Bi-Te계 기지 및 나노입자 경계에 두께가 상기 나노입자 직경의 1 내지 10배인 다양한 크기를 갖는 메타계면이 형성되어, 전하의 이동을 제어하는 역할을 수행함으로써 우수한 열전성능지수(ZT)를 갖는 열전복합재료가 제조될 수 있다.

[0172] 이때, 상기 단계 2의 소결은 상기 나노입자의 분산 상태를 그대로 유지하기 위하여 빠르고 치밀한 소결이 가능한 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering)공정으로 수행될 수 있으나, 이에 제한된 것은 아니다.

[0174] 상기 메타계면은 상기 단계 1에서 상기 나노입자를 분산시키기 위해 상기 나노입자 및 열전재료를 고에너지로 혼합하는 과정에서 발생될 수 있다. 즉, 외부의 힘에 의하여 상기 나노입자가 열전재료 내부에 인위적으로 삽입됨에 따라 잉여의 변형 에너지(strain energy)가 발생 되고 이때 열전재료의 결정 격자 및 나노입자의 경계에서 원자배열이 변화하는 현상이 발생될 수 있다.

[0176] 상기 형성된 메타계면으로 인해 상기 제조되는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 전하가 증가시킬 수 있어, 전기 전도도를 향상되는 동시에 전하의 유효질량(effective mass)이 증가되고 제벡계수의 강하를 최소화시킬 수 있으며, 또한, 포논 산란이 활성화됨에 따라 열전도도를 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

[0178] 이때, 상기 다양한 크기를 갖는 나노입자를 사용함으로써, 상기 메타계면을 다양한 크기로 형성시키는 것이 바람직하다.

[0179] 이는 상기 Bi-Te계 고성능 열전복합재료의 열 전도도를 더욱 감소시키고 동시에 전기적 물성 제어를 하기 위한 것이다.

[0181] 즉, 상기 다양한 크기를 갖는 나노입자에 의해 다양한 형태로 형성된 메타계면은 다양한 크기로 나타날 수 있다. 이때, 상기 메타계면의 크기 및 형태가 다양할수록 여러 종류의 파장영역의 포논을 고루 산란시킬 수 있기 때문에, 열전도도를 더욱 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 메타계면 내에서 Bi원자가 Sb원자보다 적은 조성의 결정구조를 형성함에 따라, p형 반도체로 알려진 Sb_2Te_3의 양이 n형 반도체인 Bi_2Te_3양 보다 많아지기 때문에 홀(hole) 전하 농도를 증가시켜 전기적 물성 제어를 할 수도 있다.

[0183] 이때, 상기 메타계면은 변형 에너지(strain energy)가 축적된 메타계면일 수 있다. 즉, 열전재료 결정격자 내부에 나노입자들이 인위적으로 포함될 때 상기 나노입자 주변에 존재하는 상기 열전재료에 의해 에너지가 잔류 되고, 내부에 형성되는 변형 에너지가 상기 나노입자 주변에 존재하는 상기 열전재료에 특정한 격자결함이나 조성이 변화하는 형태가 나타나 포논과 전하의 이동특성을 동시에 제어할 수 있다.

[0185] 본 발명에 따른 Bi-Te계 고성능 열전복합재료 제조방법은 높은 전기 전도도 및 제백계수 및 낮은 열전도도로 인해 보다 우수한 열전성능지수(ZT)를 갖는 열전복합재료를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0187] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0188] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0190] <실시예 1>

[0191] 다음과 같은 단계를 통해 본 발명의 일실시예에 따른 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 제조하였다.

[0192] 단계 1: $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 기지 분말 100 g 및 5 내지 10 nm 크기의 고경도 나노 다이아몬드(nano diamond, ND) 입자를 0.025 g을 80 cc 용량의 지르코니아 용기에 넣고, 상기 분말과 지르코니아 볼을 1:5의 비율로 혼합하고 상기 용기를 폐쇄한 후 450 rpm 속도로 8시간 동안 볼 밀링하여 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 분말에 나노 다이아몬드(nano diamond, ND)가 포함된 열전복합분말을 형성하였다.

[0193] 단계 2: 상기 열전복합분말을 방전 플라즈마 소결 (spark plasma sintering)공정을 수행하여, 나노입자를 기지

중량 대비 0.05 부피% 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 제조하였다.

[0195] <실시예 2>

[0196] 상기 실시예 1에서 단계 1의 고경도 나노 다이아몬드(nano diamond, ND) 입자의 함량을 0.05 g으로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 나노입자를 기지 중량 대비 0.1 부피% 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 제조하였다.

[0198] <실시예 3>

[0199] 상기 실시예 1에서 단계 1의 고경도 나노 다이아몬드(nano diamond, ND) 입자의 함량을 0.1 g으로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 나노입자를 기지 중량 대비 0.2 부피% 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 제조하였다.

[0201] <실시예 4>

[0202] 상기 실시예 1에서 단계 1의 고경도 나노 다이아몬드(nano diamond, ND) 입자의 함량을 0.2 g으로 달리하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 나노입자를 기지 중량 대비 0.4 부피% 포함하는 Bi-Te계 고성능 열전복합재료를 제조하였다.

[0204] <비교예 1>

[0205] 나노입자가 포함되지 않은 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 기지 분말을 준비하였다.

[0207] <실험예 1>

[0208] 본 발명에 따라 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에 포함된 나노입자를 확인하기 위하여, 실시예 1에 의하여 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에 대하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0210] 실시예 1에서 기지 상에 혼합시킨 나노다이아몬드(ND)를 확인하기 위해, 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰한 결과를 도 3 및 4에 나타내었으며, 에너지 분산 X-선 분광분석기(EDS)을 이용하여 도 3의 AB 선에서의 성분을 분석한 결과를 도 5에 나타내고, 라만 분광 분석기(Raman spectroscope)를 이용하여 탄소성분 및 구조를 분석한 결과를 도 6에 나타내었다.

[0212] 먼저, 도 3의 투과전자현미경(TEM) 사진에 나타난 바와 같이, $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 기지 분말 내부에 어두운 명암을 나타내는 0차원 점 형태의 제2 물질이 형성되어 있는 것을 알 수 있으며, 또한, 상기 제2 물질 부분에 대해 투과전자현미경(TEM)을 통해 고배율로 관찰한 도 4의 결과에 나타난 바와 같이, 상기 제2 물질이 약 5 nm의 결정질이라는 것을 알 수 있으며, 상기 제2 물질의 성분을 분석한 도 5의 결과를 통해 상기 제2 물질의 주성분이 탄소라는 것을 알 수 있다.

[0213] 또한, 도 6에 나타난 바와 같이, 1328cm^{-1}에서 다이아몬드 구조(sp3결합)가 명확히 드러나고 있으며 일부 sp2의 그라파이트가 혼합되어 있는 라만 분광 분석을 통해 상기 제2물질의 구조가 대부분 다이아몬드 구조라는 것을 알 수 있다.

[0214] 이를 통해, 상기 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 기지 분말 내부에 0차원 점 형태로 나노다이아몬드(ND) 입자가 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0216] <실험예 2>

[0217] 본 발명에 따라 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에서, 기지 및 나노입자 경계에 형성된 메타계면을 확인하기 위하여, 실시예 1에 의하여 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에 대하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0219] 실시예 1에 의해 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에 포함된 나노입자 주의를 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM)을 이용하여 관찰 및 분석하여 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0221] 도 7에 나타난 바와 같이, $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 기지에 분산된 나노다이아몬드(ND) 둘레에 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 기지와는 다른 명암(contrast)가 나타나는 것을 통해 직경 약 15 nm 크기의 쉘 형태의 메타계면이 형성된 것을 알 수 있으며, 상기 결함 부분을 더욱 고분해능으로 확대하여 관찰한 결과, 도 8에 나타난 바와 같이, 상기 결함부에 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 기지에 비하여 원자층이 1개(도 8의 화살표 부분)가 더 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

[0222] 이를 통해, 상기 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 기지 및 나노다이아몬드(ND) 입자 둘레에 쉘 형태의 메타계면이 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0223] 또한, 도 7의 나노 다이아몬드(ND) 주변 쉘(shell) 부분에 대한 결정격자 회절패턴을 분석하여보면 $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$에 가까운 결정면(1015)가 나타난다. 이로 미루어보면 메타계면 부위에서 Bi의 양이 줄어든 것으로 볼 수 있다. Bi의 양이 줄어들면 상대적으로 Sb의 양이 늘어나게 되므로 p형 반도체의 물성을 가진 Sb_2Te_3 증가는 p형 열전소재에서 홀(hole) 농도 증가를 수반한다. 따라서, 메타계면이 형성됨에 따른 열전재료의 전하농도 증가가 이루어질 수 있다.

[0225] <실험예 3>

[0226] 본 발명에 따라 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에서, 나노입자의 함량에 따른 상기 열전복합재료의 표면형상을 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0227] 실시예 2 내지 4 및 비교예 1에 의해 제조된 열전재료에 대하여, 주사전자현미경(SEM)으로 표면형상을 관찰하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0229] 도 9에 나타난 바와 같이, 합성된 열전재료의 표면을 살펴본 결과 비교예 1, 실시예 2 및 3에 의해 제조된 열전재료의 경우, 유사한 크기의 결정립이 나타나지만, 실시예 4에 의해 제조된 열전재료의 경우, 결정립이 커진 것을 확인할 수 있으며, 이는, 실시예 4에 의해 제조된 열전재료의 경우, 나노다이아몬드(ND) 분산상의 응집에 의해 결정립 미세화가 진행되지 못한 것으로 볼 수 있다.

[0231] <실험예 4>

[0232] 본 발명에 따라 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에서, 나노입자의 함량에 따른 상기 열전복합재료의 전하의 농도 및 이동도를 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0234] 실시예 2 내지 4 및 비교예 1에 의해 제조된 열전재료에 대하여, 홀(Hall) 효과 측정방식으로 전하의 농도 및 이동도를 확인하고 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0236] 도 10에 나타난 바와 같이, 나노 다이아몬드(ND)가 포함되지 않은 비교예 1에 의해 제조된 열전복합재료보다 상기 나노 다이아몬드(ND)를 0.1 부피% 포함하여 실시예 2에 의해 제조된 열전복합재료가, 그리고, 그보다 상기 나노다이아몬드(ND)를 0.2 부피% 포함하여 실시예 3에 의해 제조된 열전복합재료에서 전하의 농도는 증가하고 이동도는 감소하는 것을 알 수 있다.

[0237] 한편, 상기 나노다이아몬드(ND)를 0.4 부피% 포함하여 실시예 4에 의해 제조된 열전복합재료의 경우, 전하의 농도가 다시 감소하고 이동도가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0239] 이는 나노 다이아몬드(ND)가 기지상에 0.2 부피% 이상 포함될 경우, 분산성이 떨어지기 때문인 것으로 볼 수 있으며, 이를 통해, 본 발명의 제조방법으로 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 종래의 Bi-Te계 열전복합재료보다 높은 전기전도도를 나타낼 것으로 예상할 수 있으나, 상기 나노입자의 함량이 기지 대비 0.2 부피%를 초과하여 첨가될 경우, 전하의 농도가 다시 감소하여 전기 전도도가 감소할 것이라고 예상할 수 있다.

[0241] <실험예 5>

[0242] 본 발명에 따라 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에서, 나노입자의 함량에 따른 상기 열전복합재료의 전기 전도도를 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0243] 실시예 2 내지 4 및 비교예 1에 의해 제조된 열전재료에 대하여, Ulvac-Rico사의 ZEM-3 장비를 이용하여 300 내지 500 K 사이 온도에서의 전기 전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0245] 도 11에 나타난 바와 같이, 300 내지 500 K 사이 온도에서의 전기 전도도는 나노다이아몬드(ND)가 포함되지 않은 비교예 1에 의해 제조된 열전재료보다 상기 나노다이아몬드(ND)를 0.1 부피% 포함하여 실시예 2에 의해 제조된 열전재료가, 그리고, 그보다 상기 나노 다이아몬드(ND)를 0.2 부피% 포함하여 실시예 3에 의해 제조된 열전재료에서 증가하는 것을 알 수 있다.

[0246] 한편, 상기 나노입자를 0.4 부피% 포함하여 실시예 4에 의해 제조된 열전재료의 경우, 300 내지 400 K의 온도범위에서 나노 다이아몬드(ND)가 포함되지 않은 비교예 1에 의해 제조된 열전재료보다 전기 전도도가 낮음을 알 수 있다.

[0248] 이를 통해, 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 종래의 Bi-Te계 열전재료보다 높은 전기전도도를 나타내지만, 상기 나노입자의 함량이 기지 대비 0.2 부피%를 초과하여 첨가될 경우, 전기 전도도가 다시 감소하는 것을 알 수 있다.

[0250] <실험예 6>

[0251] 본 발명에 따라 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에서, 나노입자의 함량에 따른 상기 열전복합재료의 제벡계수를 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0252] 실시예 2 내지 4 및 비교예 1에 의해 제조된 열전재료에 대하여, Ulvac-Rico사의 ZEM-3 장비를 사용하여 300 내지 500 K 사이 온도에서의 제벡 계수를 측정하였으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0254] 도 12에 나타난 바와 같이, 300 내지 400 K 사이 온도에서의 제백계수는 나노 다이아몬드(ND)가 포함되지 않은 비교예 1에 의해 제조된 열전재료보다 상기 나노 다이아몬드(ND)를 0.1 부피% 포함하여 실시예 2에 의해 제조된 열전재료가, 그리고, 그보다 상기 나노 다이아몬드(ND)를 0.2 부피% 포함하여 실시예 3에 의해 제조된 열전재료에서 다소 감소하는 경향이 나타났으나, 나노 다이아몬드(ND)를 0.4 부피% 포함하여 실시예 4에 의해 제조된 열전재료의 경우, 비교예 1에 의해 제조된 열전재료의 제벡계수와 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있으며, 400 내지 450 K에서는 실시예 2 내지 4에 의해 제조된 열전재료의 제벡계수가 비교예 1에 의해 제조된 열전재료의 제벡계수와 비슷한 값을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0255] 상기와 같이 제벡계수의 변화가 작은 것은 나노다이아몬드(ND)의 함량이 증가에 따라 전하 밀도가 증가하지만, 유효질량 또한 증가하였기 때문으로 볼 수 있다.

[0257] 이를 통해, 나노입자를 0,1 내지 0.2 부피% 포함하는 경우, 비교예 1의 열전재료보다 높은 전하의 농도 및 전기전도도 증가량이 높은 반면 제벡계수의 감소량은 작음을 알 수 있다.

[0259] <실험예 7>

[0260] 본 발명에 따라 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에서, 나노입자의 함량에 따른 상기 열전복합재료의 열 전도도를 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0261] 실시예 2 내지 4 및 비교예 1에 의해 제조된 열전재료에 대하여, 레이저 프플래시(laser flash) 방법을 이용하여 300 내지 500 K 사이 온도에서의 확산도를 측정하여 계산된 열 확산도에 비열 및 밀도를 곱하여 열전도도를 계산하였으며, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0263] 도 13에 나타난 바와 같이, 격자 열전도도($K_{lattice}$) 및 총 열전도도(K_{total}) 모두 300 내지 500 K 사이 온도에서 나노다이아몬드(ND)가 포함되지 않은 비교예 1에 의해 제조된 열전재료보다 상기 나노다이아몬드(ND)를 0.1 부피% 포함하여 실시예 2에 의해 제조된 열전재료가, 그리고, 그보다 상기 나노다이아몬드(ND)를 0.2 부피% 포함하여 실시예 3에 의해 제조된 열전재료에서 감소하는 것을 알 수 있다.

[0264] 반면, 나노다이아몬드(ND)를 0.4 부피% 포함하여 실시예 4에 의해 제조된 열전재료의 경우, 비교예 1에 의해 제조된 열전재료의 열 전도도는 다시 증가하였음을 알 수 있다.

[0266] 이를 통해, 총 열전도도의 감소가 격자포논산란에 의해 일어나는 것을 알 수 있으며, 상기 나노다이아몬드(ND)가 0.4 부피% 포함될 때 다시 열전도도가 증가하는 것은 상기 나노다이아몬드(ND)가 서로 균일하게 분산되기보다 응집되는 경향이 나타나 나노입자의 분산상으로서의 역할을 충실히 해내지 못했기 때문인 것으로 볼 수 있다.

[0267] 이를 통해, 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 종래의 Bi-Te계 열전재료보다 낮은 열전도도를 나타낼 것으로 예상할 수 있으나, 상기 나노입자의 함량이 기지 대비 0.2 부피%를 초과하여 첨가될 경우, 전하의 농도가 다시 감소하여 열 전도도가 다소 증가할 것이라고 예상할 수 있다.

[0269] <실험예 8>

[0270] 본 발명에 따라 제조된 Bi-Te계 고성능 열전복합재료에서, 나노입자의 함량에 따른 상기 열전복합재료의 무차원 열전성능지수(dimensionless figure of merit)(ZT)를 확인하기 위하여, 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0271] 실시예 2 내지 4 및 비교예 1에 의해 제조된 열전재료에 대하여, 300 내지 500 K 사이 온도에서의 무차원 열전성능지수(ZT)를 식 1을 따라 계산하였으며, 그 결과를 도 14에 나타내었다.

[0273] 도 14에 나타낸 바와 같이, 300 내지 500 K 사이 온도에서, 나노다이아몬드(ND)가 포함되지 않은 비교예 1에 의해 제조된 열전재료보다 실시예 2 및 3에 의해 제조된 열전재료가 더 높은 무차원 열전성능지수(ZT)를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0274] 반면, 나노다이아몬드(ND)를 0.4 부피% 포함하여 실시예 4에 의해 제조된 열전재료의 경우, 비교예 1에 의해 제조된 열전재료의 무차원 열전성능지수(ZT)보다 400 K이상에서 비슷한 값을 나타내었으며, 400 K이하의 온도에서는 더 낮은 무차원 열전성능지수(ZT)값을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0275] 무차원 열전성능지수(ZT)가 우수하기 위해서는 높은 전기전도도 및 제백계수 와 낮은 열전도도를 나타내어야 하는데, 상기의 결과와 같이, 본 발명의 Bi-Te계 고성능 열전복합재료는 높은 전기전도도 및 제백계수와 낮은 열전도도를 나타냄으로써 보다 우수한 무차원 열전성능지수(ZT)를 갖는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

[0277] 1: 고경도 나노입자

2: Bi-Te 기지

3: 메타계면

10: 3차원 쉘(shell) 형태의 메타계면

11: 구형 메타계면

12: 육면체형 메타계면

13: 방추형 메타계면

14: 원통형 메타계면

20: 2차원 판 형태의 메타계면

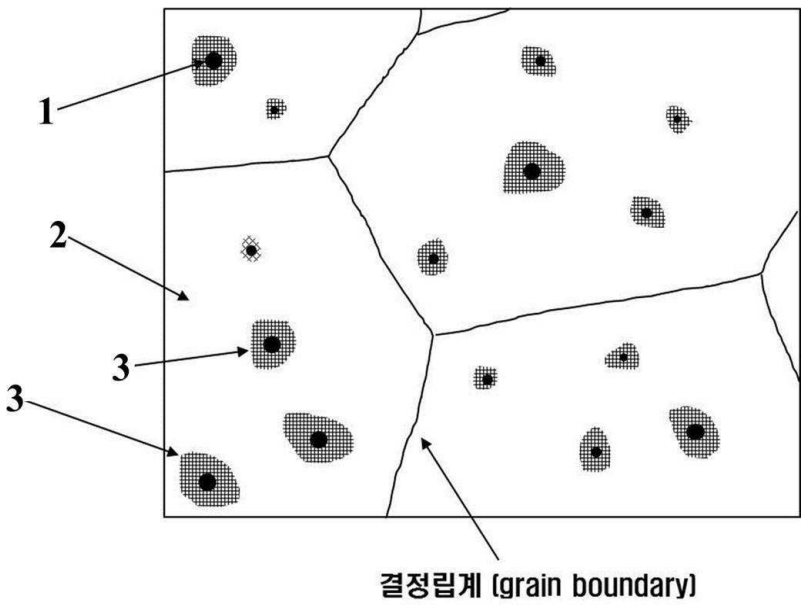
21: 판형 메타계면

22: 십자형 메타계면

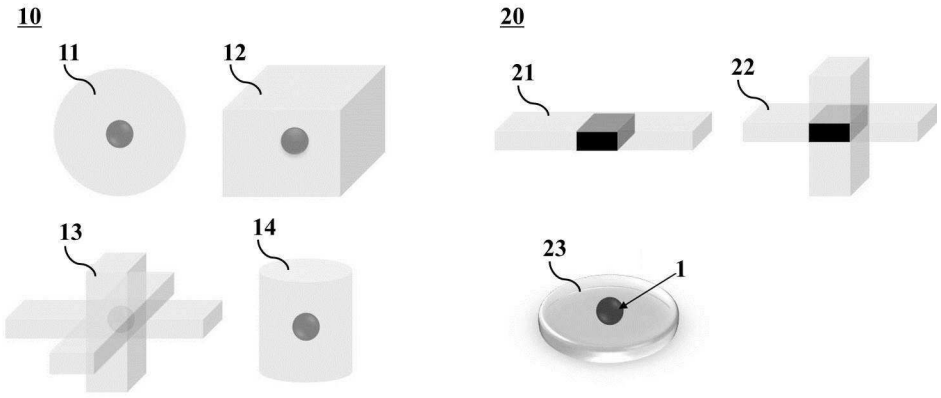
23: 원팡형 메타계면

도면

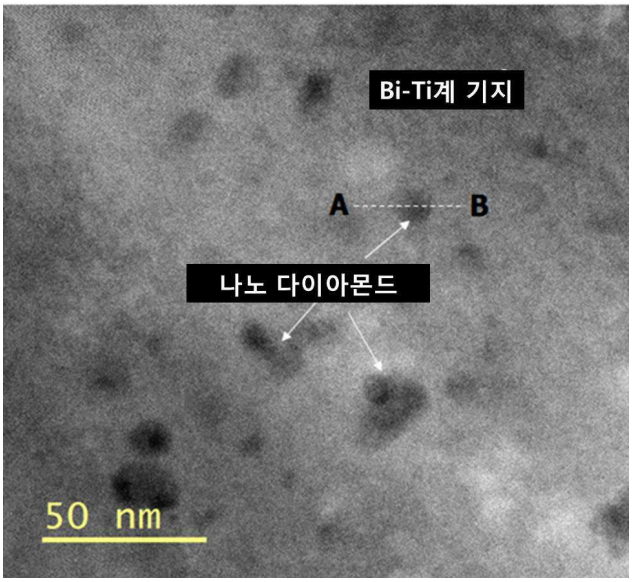
도면1



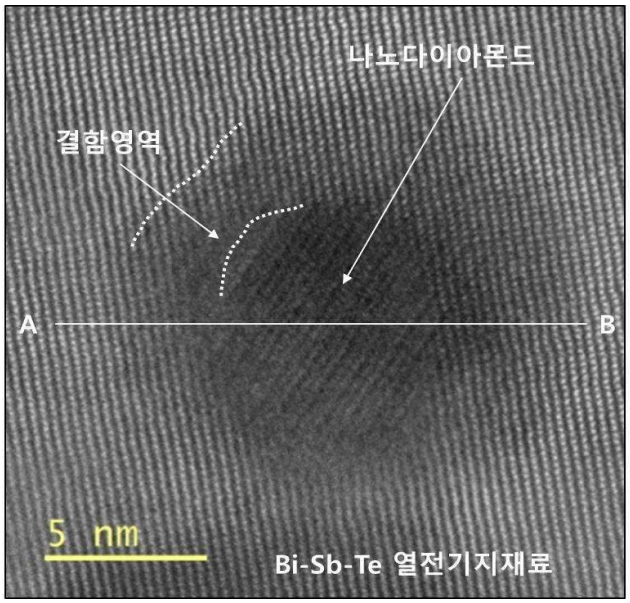
도면2



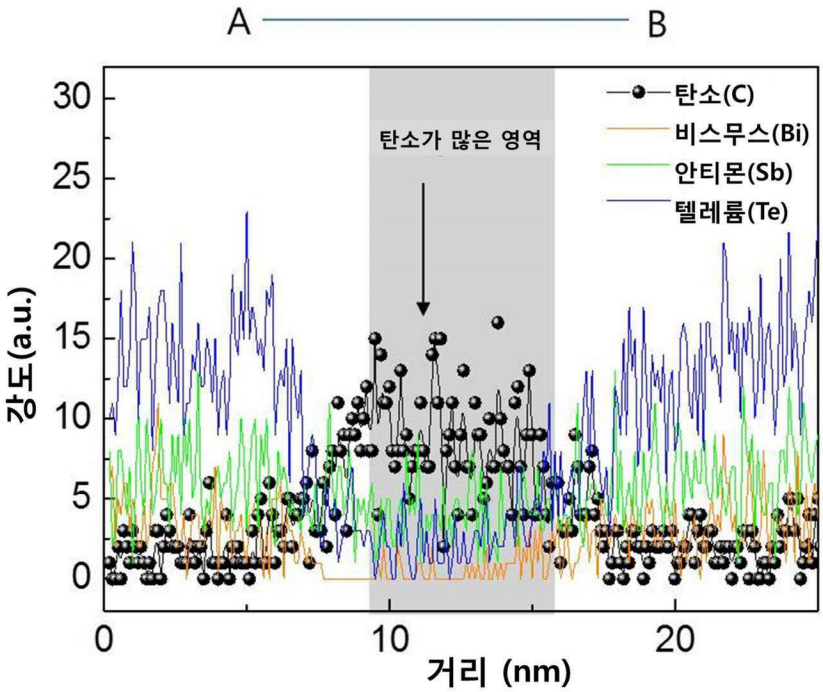
도면3



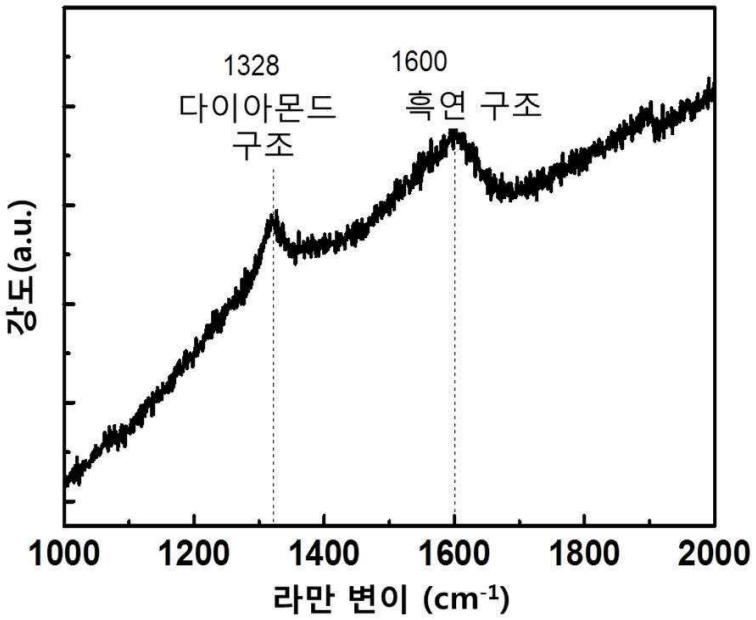
도면4


나노다이아몬드
결함영역
A
B
5 nm
Bi-Sb-Te 열전기지재료

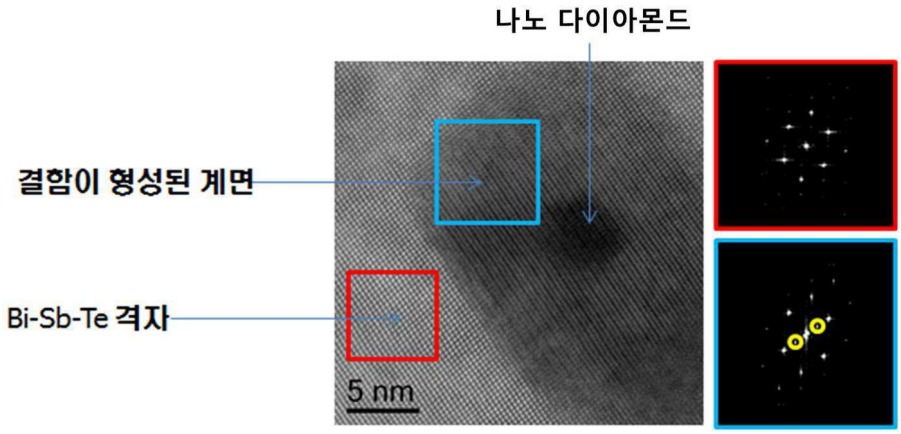
도면5


A
B
탄소가 많은 영역
탄소(C)
비스무스(Bi)
안티몬(Sb)
텔레륨(Te)
강도(a.u.)
거리 (nm)
0
5
10
15
20
25
30
0
10
20

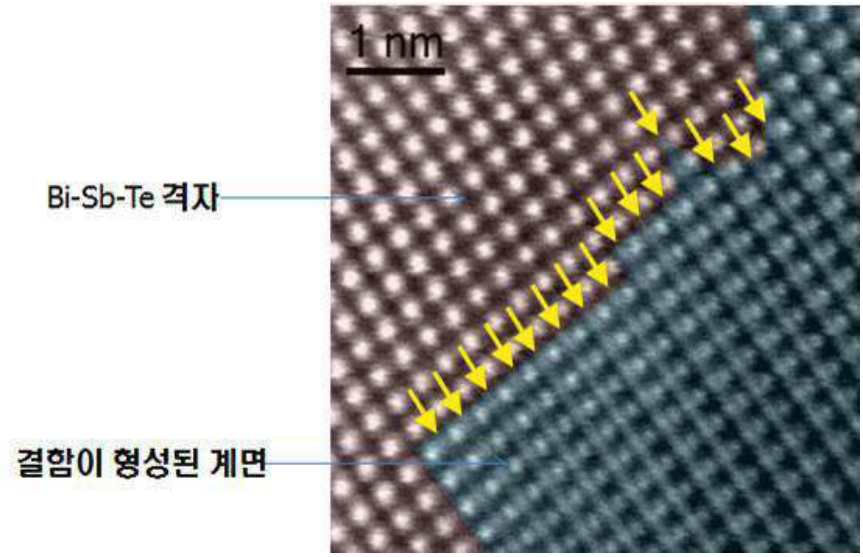
도면6


1328
다이아몬드
구조
1600
흑연 구조
강도(a.u.)
1000
1200
1400
1600
1800
2000
라만 변이 (cm-1)

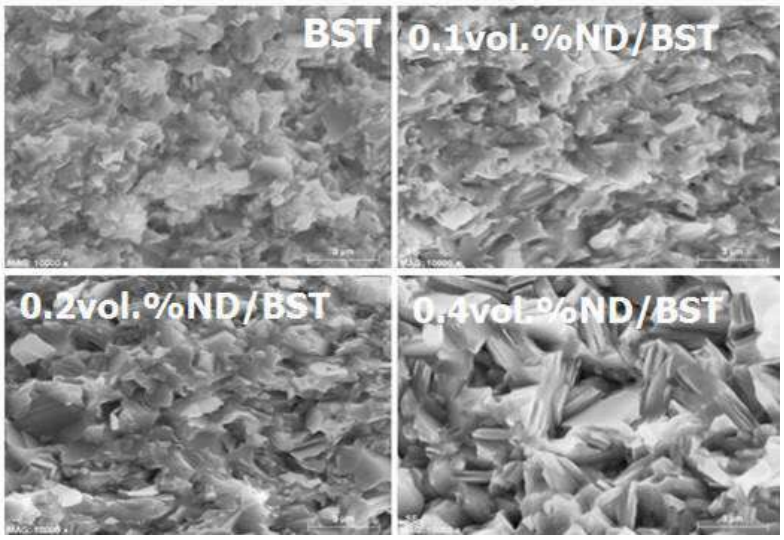
도면7


나노 다이아몬드
결함이 형성된 계면
Bi-Sb-Te 격자
5 nm

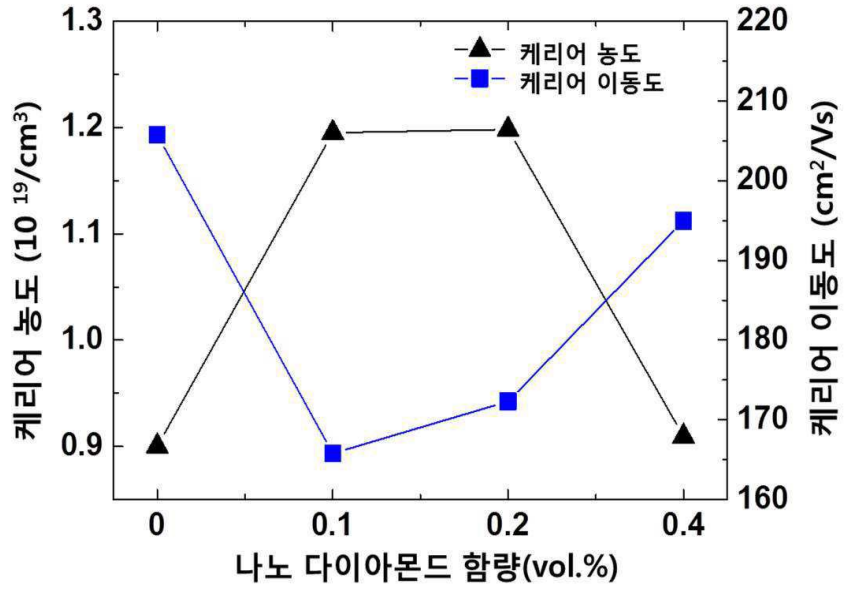
도면8


1 nm
Bi-Sb-Te 격자
결함이 형성된 계면

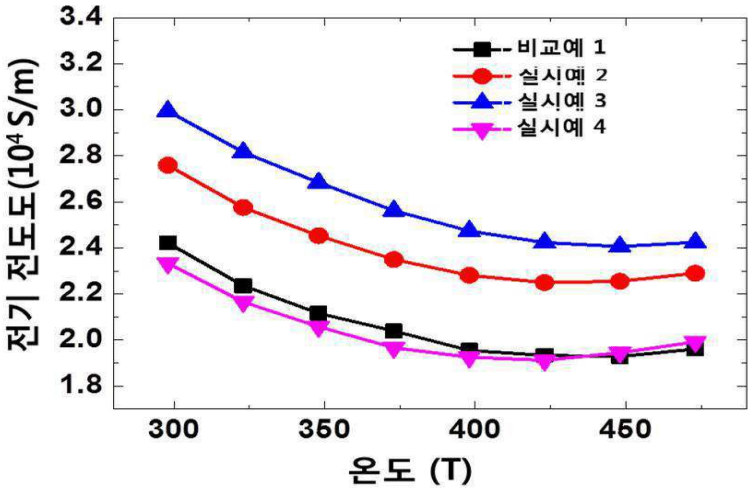
도면9


BST
0.1vol.%ND/BST
0.2vol.%ND/BST
0.4vol.%ND/BST

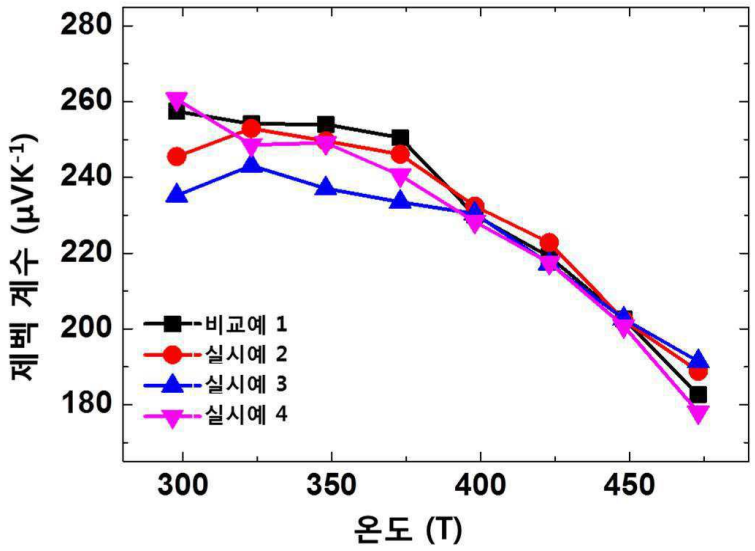
도면10


케리어 농도
케리어 이동도
케리어 농도 (10 19/cm3)
케리어 이동도 (cm2/Vs)
나노 다이아몬드 함량(vol.%)
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
220
210
200
190
180
170
160
0
0.1
0.2
0.4

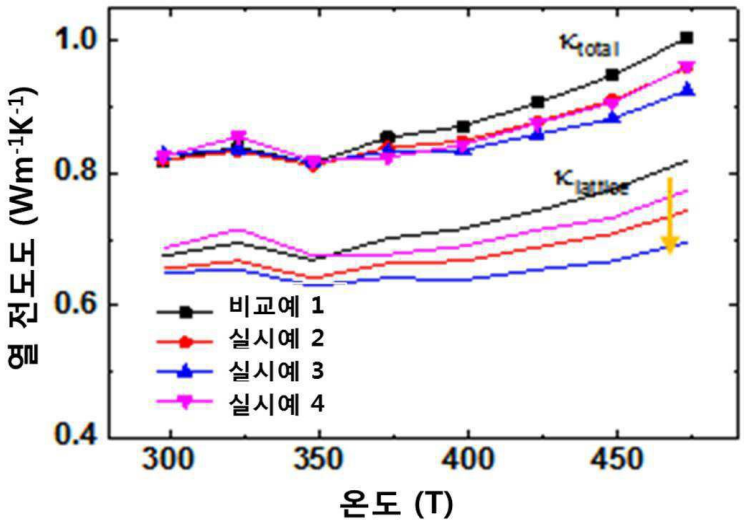
도면11


비교예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
전기 전도도(10⁴ S/m)
온도 (T)
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
300
350
400
450

도면12


280
260
240
220
200
180
제벡 계수 (μVK-1)
300
350
400
450
온도 (T)
비교예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4

도면13


1.0
0.8
0.6
0.4
열 전도도 (Wm-1K-1)
300
350
400
450
온도 (T)
κtotal
κlattice
비교예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4

도면14

