



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0034980
(43) 공개일자 2024년03월15일

(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 10-2022-0113864
(22) 출원일자 2022년09월08일
심사청구일자 2022년09월08일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이중수
경기도 화성시 영통로50번길 27, 206동 904호
김진희
경기도 수원시 영통구 영통로290번길 26, 842동 1505호
민경임
경기도 수원시 영통구 영통로290번길 26, 842동 1505호
(74) 대리인
특허법인시공

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

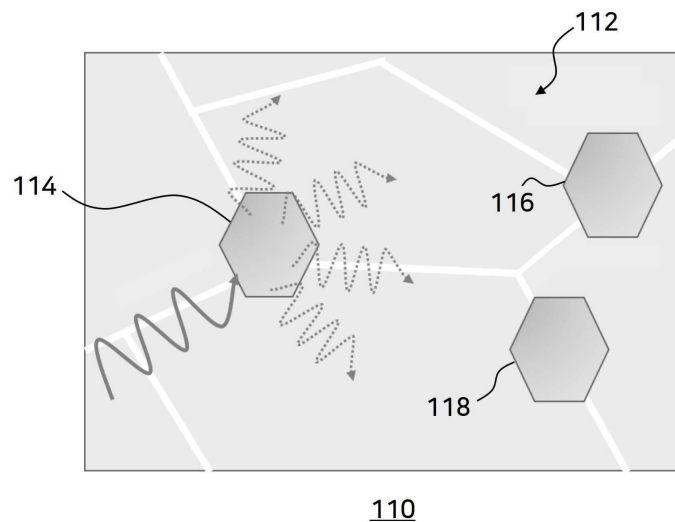
본 개시의 일 실시예에 따른 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체는 하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE) 및 하기 식 1의 조성을 가지며, 열전재료에 분산된 고엔트로피합금 입자(M)를 포함하는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

[식 1]

TE(x%)+M(y%)

식 1에서 열전 복합체에 대한 열전재료의 부피비 또는 몰비인 x는 100 미만이고, 열전 복합체에 대한 고엔트로피합금 입자의 부피비 또는 몰비인 y는 0 초과 20 미만이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H10N 10/10 (2023.02)

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	1/2
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	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2022.08.01 ~ 2026.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE); 및
 하기 식 1의 조성을 가지며, 상기 열전재료에 분산된 고엔트로피합금 입자(M)
 를 포함하는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

[식 1]

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

상기 식 1에서,

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

상기 열전 복합체에 대한 상기 고엔트로피합금 입자의 부피비 또는 몰비인 y는 0 초과 20 미만이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열전재료는 $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ 계열 화합물, Sb_2Te_3 계열 화합물, $CoSb_3$ 계열 화합물, $PbTe$ 계열 화합물, $GeTe$ 계열 화합물 또는 $SiGe$ 계열 화합물 중 적어도 하나를 포함하는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고엔트로피합금 입자는 하기 화학식 1의 조성을 갖는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

[화학식 1]

$(M1)_{x1}(M2)_{x2}(M3)_{x3}...(Mn)_{xn}$

상기 화학식 1에서 M1 내지 Mn은 각각 Nb, Ta, Ti, Hf, Zr, W, Mo, Cr, V 또는 Re 중 적어도 하나를 포함하는 전이 금속이고, n은 상기 고엔트로피합금 입자에 포함된 금속원소의 가짓수이고, x1 내지 xn 각각은 M1 내지 Mn 각각의 몰 비율을 나타내고,

상기 화학식 1에서 n은 $4 \leq n \leq 10$ 의 범위를 가지고, xn은 $5 \leq xn \leq 50$ 의 범위를 갖는다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열전재료는 열간가압(hot-press), 열간변형(hot-deformation) 또는 열간압출(hot-extrusion) 중 적어도 하나의 방법으로 소결되는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열전재료는 도핑된 불순물(dopant)을 포함하는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 식 1의 x 및 y 에 기초하여 상온에서의 열전도도가 2W/mK 이하로 구성되는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 식 1의 x 및 y 에 기초하여 상온에서의 전기전도도가 100S/cm 이상으로 구성되는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 식 1의 x 및 y 에 기초하여 열전성능지수(ZT)가 1.0 이상으로 구성되는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고엔트로피합금 입자는 볼-밀링(Ball-milling) 방법을 이용하여 합성되는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.

청구항 10

하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE)를 마련하는 단계; 및

하기 식 1의 조성을 갖는 고엔트로피합금 입자(M)를 상기 열전재료에 분산시키는 단계

를 포함하는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체 제조 방법.

[식 1]

$\text{TE}(x\%)+\text{M}(y\%)$

상기 식 1에서,

상기 열전 복합체에 대한 상기 열전재료의 부피비 또는 몰비인 x 는 100 미만이고,

상기 열전 복합체에 대한 상기 고엔트로피합금 입자의 부피비 또는 몰비인 y 는 0 초과 20 미만이다.

발명의 설명

기술 분야

본 개시는 고엔트로피합금(HEAs; High-entropy alloys)이 분산된 열전 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 열전재료는 펄티어 효과(Peltier effect) 및 제백효과(Seebeck effect)를 이용하여 능동냉각 및 폐열발전 등에 응용할 수 있는 재료이다. 펄티어 효과는 DC 전압이 주어질때 p-type 재료의 정공과 n-type 재료 사이의 전자 이동으로 양단에 발열과 흡열이 각각 발생하는 현상이다. 또한, 제백 효과는 외부 열원에서 열을 공급받을 때 전자와 정공의 이동으로 재료의 전류의 흐름이 생겨 발전(發電)을 일으키는 현상을 말한다.
- [0004] 지난 50년 동안 더 높은 성능의 물질을 발견하지 못해 열전재료로 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계열 화합물이 사용되고 있다. 제백계수(Seebeck Coefficient)는 페르미 면 근처에서 전자 상태밀도의 기울기에 비례하여 전자는 에너지의 중첩도가 높고 비교적 큰 유효질량을 가져야 한다. 반면에 높은 전기전도성을 유지에는 유효질량이 작아야 한다.
- [0005] 그러나, 대부분의 물질에서는 전기전도도와 제백계수가 독립적인 관계가 아닌 교환상쇄관계(trade-off relationship)를 보인다. 벌크 시료에서 제백계수와 전기전도도를 동시에 조절하는 데에 어려움이 따르기 때문이다. 따라서, 열전 재료가 높은 전기전도도를 보이면 낮은 제백계수 값을 가지며, 전기전도도가 낮으면 높은 제백계수 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 고엔트로피합금 입자가 열전재료의 계면에 분산된 열전 복합체 및 이의 제조방법이 제공된다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 개시의 일 실시예에 따른 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체는 하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE) 및 하기 식 1의 조성을 가지며, 열전재료에 분산된 고엔트로피합금 입자(M)를 포함하는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체.
- [0010] [식 1]
- [0011] $\text{TE}(x\%)+\text{M}(y\%)$
- [0012] 식 1에서 열전 복합체에 대한 열전재료의 부피비 또는 몰비인 x 는 100 미만이고, 열전 복합체에 대한 고엔트로피합금 입자의 부피비 또는 몰비인 y 는 0 초과 20 미만이다.
- [0013] 일 실시예에 따르면, 열전재료는 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 계열 화합물, Sb_2Te_3 계열 화합물, CoSb_3 계열 화합물, PbTe 계열 화합물, GeTe 계열 화합물 또는 SiGe 계열 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 따르면, 고엔트로피합금 입자는 하기 화학식 1의 조성을 가질 수 있다.
- [0015] [화학식 1]
- [0016] $(\text{M1})_{x1}(\text{M2})_{x2}(\text{M3})_{x3}\dots(\text{Mn})_{xn}$
- [0017] 화학식 1에서 M1 내지 Mn은 각각 Nb, Ta, Ti, Hf, Zr, W, Mo, Cr, V 또는 Re 중 적어도 하나 이상을 포함하는 전이 금속이고, n 은 고엔트로피합금 입자에 포함된 금속원소의 가짓수이고, $x1$ 내지 xn 각각은 M1 내지 Mn 각각의 몰 비율을 나타낸다.
- [0018] 화학식 1에서 n 은 $4 \leq n \leq 10$ 의 범위를 가지고, xn 은 $5 \leq xn \leq 50$ 의 범위를 갖는다.
- [0019] 일 실시예에 따르면, 열전재료는 열간가압(hot-press), 열간변형(hot-deformation) 또는 열간압출(hot-extrusion) 중 적어도 하나의 방법으로 소결될 수 있다.

- [0020] 일 실시예에 따르면, 열전재료는 도핑된 불순물(dopant)을 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 따르면, 식 1의 x 및 y 에 기초하여 상온에서의 열전도도가 2W/mK 이하로 구성될 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 따르면, 식 1의 x 및 y 에 기초하여 상온에서의 열전도도가 100S/cm 이상으로 구성될 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 따르면, 식 1의 x 및 y 에 기초하여 열전성능지수(ZT)가 1.0 이상으로 구성될 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 따르면, 고엔트로피합금 입자는 볼-밀링(Ball-milling) 방법을 이용하여 합성될 수 있다.
- [0025] 본 개시의 다른 실시예에 따르면, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체 제조 방법은 하기 식 1의 조성을 갖는 열전재료(TE)를 마련하는 단계 및 하기 식 1의 조성을 갖는 고엔트로피합금 입자(M)를 열전재료에 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] [식 1]
- [0027] $\text{TE}(x\%)+\text{M}(y\%)$
- [0028] 식 1에서 열전 복합체에 대한 열전재료의 부피비 또는 몰비인 x 는 100 미만이고, 열전 복합체에 대한 고엔트로피합금 입자의 부피비 또는 몰비인 y 는 0 초과 20 미만이다.

발명의 효과

- [0030] 본 개시의 일부 실시예에 따르면, 제백계수의 큰 감소 없이 열전도도를 감소시켜 높은 열전성능지수를 갖는 열전 복합체를 제공할 수 있다.
- [0031] 본 개시의 일부 실시예에 따르면, 높은 기계적 강도를 갖는 열전 복합체를 제공함으로써, 진동 또는 충격이 큰 환경에서도 열전소자를 안정적으로 사용할 수 있다.
- [0032] 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

- [0034] 도 1a는 본 개시의 일 실시예에 따른 BiTe계열 열전재료(BST)에 고엔트로피합금(HEA; High Entropy Alloy) 입자를 분산시킨 열전 복합체의 구조를 나타내는 모식도이다.
- 도 1b는 본 개시의 일 실시예에 따른 BiTe계열 열전재료에 금속 입자를 분산시킨 열전 복합체의 구조를 나타내는 모식도이다.
- 도 2는 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체의 온도(T)에 대한 전기저항(ρ)을 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체의 온도(T)에 대한 제백계수(S)를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체의 온도(T)에 대한 열전도도(κ)를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체의 온도(T)에 대한 열전성능지수(ZT)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 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.
- [0036] 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.
- [0037] 개시된 실시예의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 후술되어 있는 실시예

들을 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.

[0038] 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 관례, 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.

[0039] 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.

[0040] 고엔트로피합금(High-entropy alloys, HEA)은 5개 이상의 유사한 원자반경을 갖는 주요 원소가 등원자구성에 가까운 조성을 갖는 단일 고용체를 지칭한다. 고엔트로피합금은 격자구조가 심하게 왜곡되어 있어 기존의 금속 재료 대비 높은 비강도와 내마모성, 고온에서의 변형 저항성 등의 특성이 있다. 고엔트로피합금은 위와 같은 우수한 특성을 기반으로 에너지/자동차/전자 등 관련산업 분야에 활용될 수 있다.

[0041] 열전재료의 성능 판단 지표로 무차원 성능지수인 열전성능지수(ZT)를 사용한다. 열전성능지수는 수학적 식 1에 의해 정의될 수 있다. 열전성능지수는 에너지 변환효율을 의미하며, 열전성능지수의 증가를 위해서는 전기전도도와 제백계수는 증가시키고 열전도도는 감소시키는 것이 요구된다. 이 때, 전기전도도 및 제백계수는 전하의 산란에 의존하며, 열전도도는 격자 산란에 의존한다는 사실에 기초하여 열전 복합체의 열전성능지수를 미세하게 제어하는 것이 가능해진다.

수학적 식 1

$$ZT = (S^2 \sigma) / \kappa T$$
 (S: 제백계수, σ : 전기전도도, κ : 열전도도, T: 절대 온도,

$S^2 \sigma$: PF(Power Factor))

[0042]

[0043] 이하에서는, 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체를 제조하기 위한 실험레가 후술된다.

[0044] 단계 1: 모재가 되는 BiTe계열 열전재료 화합물은 석영 진공관에서 용융하여 합성한다. 이 때, 산화방지를 위해 Glove bag에서 Bi, Sb, Te를 계산된 몰비로 정량한 후 석영관에 넣어 진공 봉입한다.

[0045] 단계 2: 밀봉된 석영관을 700~900℃ 정도의 온도에서 유지하여 용융시켜 다결정 합성한다. 합성된 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.01} 화합물을 볼밀(Ball Mill) 또는 핸드 그라인딩 방식으로 분말화한다.

[0046] 단계 3: Nb, Ta, Hf, Zr 및 Ti와 같은 고엔트로피합금 원소 분말을 각각 2/6 : 1/6 : 1/6 : 1/6 : 1/6 비율로 섞은 뒤 자전-공전형 볼밀(Planetary ball mill)을 이용하여 상온에서 400 RPM으로 12시간 볼 밀링 하여 고엔트로피합금 분말 Ta_{1/6}Nb_{2/6}Hf_{1/6}Zr_{1/6}Ti_{1/6}을 제조한다. 또한, 빠른 볼밀 횟수 등의 마찰로부터 발생하는 큰 에너지로 인해 고엔트로피합금 분말이 제조되므로, 볼 밀링 하는 동안 금속들이 산화되는 것을 방지하기 위하여 아르곤 가스 분위기하에서 볼 밀링을 진행한다. 이 때, 분말화되는 분말 양의 범위는 실험실 장비를 이용하는 경우 약 100g, 대량 생산용 볼 밀링 장비를 이용하는 경우 수 킬로그램까지 가능하다.

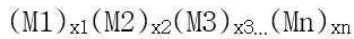
[0047] 단계 4: BiTe계열 열전재료(BST) 분말 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.01}에 고엔트로피합금 분말 Ta_{1/6}Nb_{2/6}Hf_{1/6}Zr_{1/6}Ti_{1/6}을 0.0, 0.05, 0.1 vol % 칭량하여 시료 바이알(Vial)에 넣고 롤러로 24시간 회전시켜 고르게 섞는다. 이에 따라, 열전 재료는 도핑된 불순물(dopant)로서 고엔트로피합금 분말 Ta_{1/6}Nb_{2/6}Hf_{1/6}Zr_{1/6}Ti_{1/6}을 포함하게 된다.

[0048] 단계 5: 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.

- [0049] 한편, 위 실험예에서는 열전재료로 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.01}가 사용되었으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 열전 재료는 Bi, Sb)₂(Te, Se)₃계열 화합물, Sb₂Te₃계열 화합물, CoSb₃계열 화합물, PbTe계열 화합물, GeTe계열 화합물 또는 SiGe계열 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 고엔트로피합금으로는 Ta_{1/6}Nb_{2/6}Hf_{1/6}Zr_{1/6}Ti_{1/6}가 사용되었으나, 고엔트로피합금은 화학식 1의 조성을 갖는 물질로 대체될 수 있다.

화학식 1



- [0050]
- [0051] 화학식 1에서 M1 내지 Mn은 각각 Nb, Ta, Ti, Hf, Zr, W, Mo, Cr, V 또는 Re 중 적어도 하나를 포함하는 전이 금속이고, n은 상기 고엔트로피합금 입자에 포함된 금속원소의 가짓수이고, x1 내지 xn 각각은 M1 내지 Mn 각각의 몰 비율을 나타낸다. 또한, 화학식 1에서 n은 $4 \leq n \leq 10$ 의 범위를 가지고, xn은 $5 \leq xn \leq 50$ 의 범위를 갖는다.
- [0052] 도 1a는 본 개시의 일 실시예에 따른 BiTe계열 열전재료(BST)(112)에 고엔트로피합금(HEA; High Entropy Alloy) 입자들(112 내지 140)이 분산된 제1 열전 복합체(110)의 구조를 나타내는 모식도이다. 도 1b는 본 개시의 일 실시예에 따른 BiTe계열 열전재료(122)에 금속 입자들(124 내지 126)이 분산된 제2 열전 복합체(120)의 구조를 나타내는 모식도이다.
- [0053] 도면 1a 및 1b를 참고하면, 제1 열전 복합체(110)에서 고엔트로피합금 입자들(112 내지 116)에 의해 발생하는 포논(phonon) 산란의 양이 제2 열전 복합체(120)에서 금속 입자들(122 내지 126)에 의해 발생하는 포논 산란의 양보다 많다(또는, 크다). 즉, 제1 열전 복합체(110)의 경우 상대적으로 적은 양의 고엔트로피합금 입자들(120 내지 140)의 분산으로 제백계수의 큰 감소 없이 열전도도를 낮춰 열전성능지수(ZT)를 증가시킬 수 있다.
- [0054] 도 2 내지 5는 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체의 온도(T)에 대한 전기저항(ρ), 제백계수(S), 열전도도(κ) 및 열전성능지수(ZT) 각각을 나타내는 그래프이다. 여기서, 열전재료 및 고엔트로피합금(HEA)으로는 BiTe계열 열전재료(BST) 및 Ta_{1/6}Nb_{2/6}Hf_{1/6}Zr_{1/6}Ti_{1/6}가 각각 사용되었다. 또한, 전기저항(ρ), 제백계수(S), 열전도도(κ) 및 열전성능지수(ZT)는 각각 상온에서 측정되었다.
- [0055] 도 2를 참고하면, 300 내지 550K 범위의 온도(T)에서 고엔트로피합금이 분산되지 않은 열전 복합체(■)의 전기저항보다 0.05vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●)의 전기저항이 더 낮게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 분산되는 고엔트로피합금의 부피비(또는, 몰비)를 0.1vol%로 증가시키는 경우, 0.01vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(▲)의 전기저항은 고엔트로피합금이 분산되지 않은 열전 복합체(■)의 전기저항 보다 낮지만 0.05vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●)의 전기저항 보다는 높게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 2에 따라 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●, ▲)의 전기전도도는 100S/cm 이상에서 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0056] 도 3을 참고하면, 325 내지 550K 범위의 온도(T)에서 고엔트로피합금이 분산되지 않은 열전 복합체(■)의 제백계수(S) 보다 0.05vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●)의 제백계수가 더 낮게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 나아가, 분산되는 고엔트로피합금의 부피비(또는, 몰비)를 0.1vol%로 증가시키는 경우, 0.01vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(▲)의 제백계수는 더 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0057] 도 4를 참고하면, 300 내지 550K 범위의 온도(T)에서 고엔트로피합금이 분산되지 않은 열전 복합체(■)의 열전도도(κ) 보다 0.05vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●)의 열전도도가 더 낮게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 분산되는 고엔트로피합금의 부피비(또는, 몰비)를 0.1vol%로 증가시키는 경우, 0.01vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(▲)의 열전도도는 고엔트로피합금이 분산되지 않은 열전 복합체(■)의 열전도도 보다 낮지만 0.05vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●)의 열전도도 보다는 높게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 추가적으로, 도 4에서 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●, ▲)의 상온에서의 열전도도는 2W/mK 이하에서 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0058] 도 5를 참고하면, 300 내지 450K 범위의 온도(T)에서 고엔트로피합금이 분산되지 않은 열전 복합체(■)의 열전

성능지수(ZT) 보다 0.05vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●)의 열전성능지수가 더 높게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 분산되는 고엔트로피합금의 부피비(또는, 몰비)를 0.1vol%로 증가시키는 경우, 0.01vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(▲)의 열전성능지수는 고엔트로피합금이 분산되지 않은 열전 복합체(■)의 열전성능지수 보다 높지만 0.05vol%의 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●)의 열전성능지수 보다는 낮게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 추가적으로, 도 5에서 고엔트로피합금이 분산된 열전 복합체(●, ▲)의 열전성능지수가 1.0 이상의 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0059] 표 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 열전 복합체의 고엔트로피합금 입자의 분산 부피비에 따른 VH(Vickers Hardness)의 값을 나타낸다.

표 1

	p-Type BST	p-Type BST + HEA 0.05 Vol%	p-Type BST + HEA 0.1 Vol%
Vickers Hardness (HV)	81	137	153

[0060]

[0061] 즉, 본 개시와 관련된 실험 결과인 도 2 내지 5 및 표 1을 참고하면 고엔트로피합금 입자가 분산된 열전 복합체는 고엔트로피합금 입자가 분산되지 않은 열전 복합체보다 제백계수의 큰 감소 없이 상대적으로 낮은 열전도도를 가질 수 있고, 나아가 상대적으로 높은 열전성능지수를 가질 수 있다. 다만, 이와 같은 열전 복합체를 제조하기 위해서는 열전재료(TE)에 분산되는 고엔트로피합금의 입자(M)의 부피비(또는, 몰비)를 일정한 범위 내로 한정하는 것이 요구된다. 도 2 내지 5를 참고하면 하기 식 1의 구성에 따라 제조하는 경우, 제백계수의 큰 감소 없이 열전도도를 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

[0062] [식 1]

[0063] $TE(x\%)+M(y\%)$

[0064] 식 1에서 열전재료의 부피비 또는 몰비인 x는 100 미만이고, 고엔트로피합금 입자의 부피비 또는 몰비인 y는 0 초과 20 미만이다.

[0065] 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.

[0066] 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

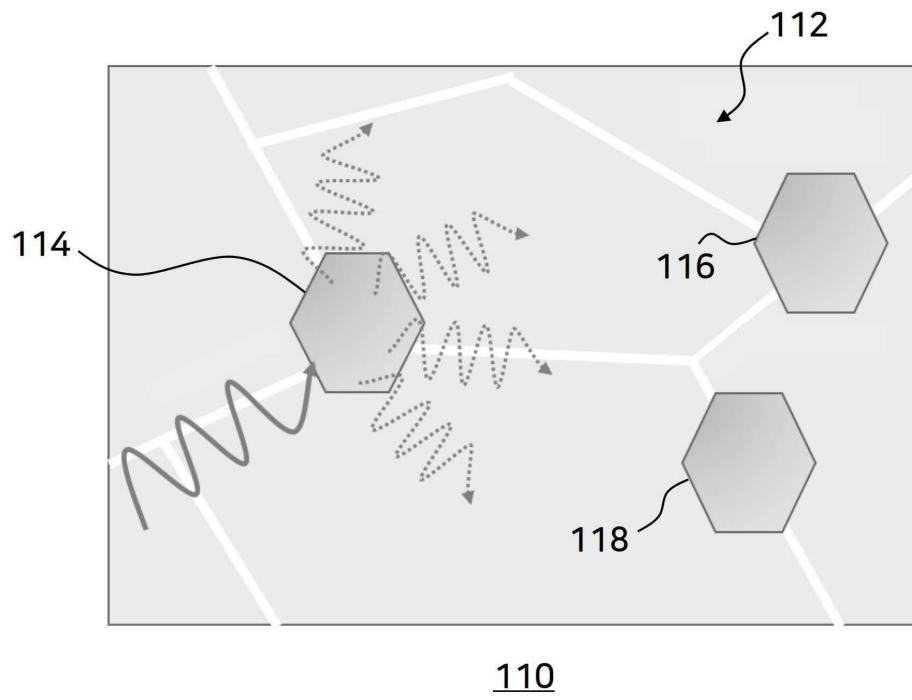
[0068] 110: 열전 복합체

112: 열전재료

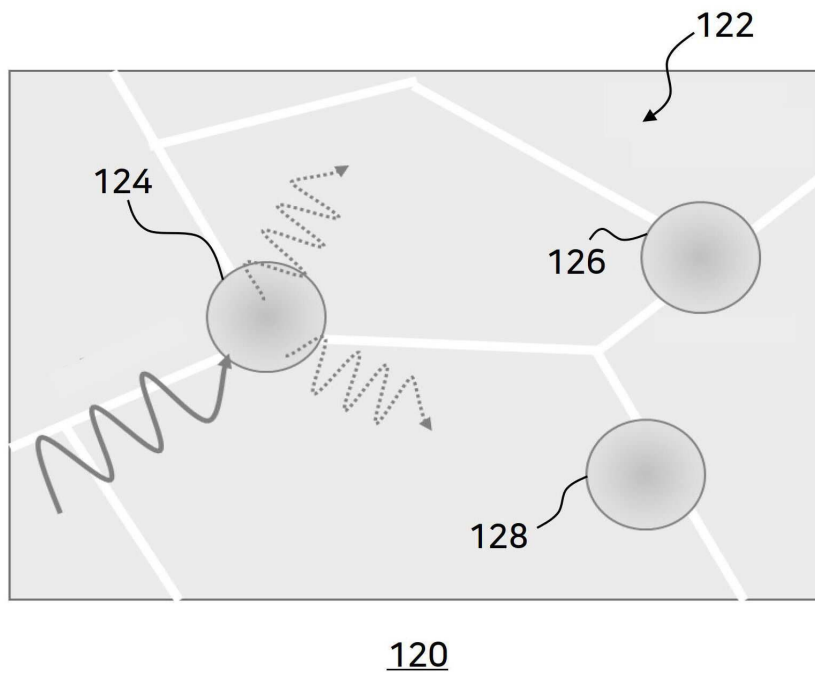
114 내지 118: 고엔트로피합금 입자

도면

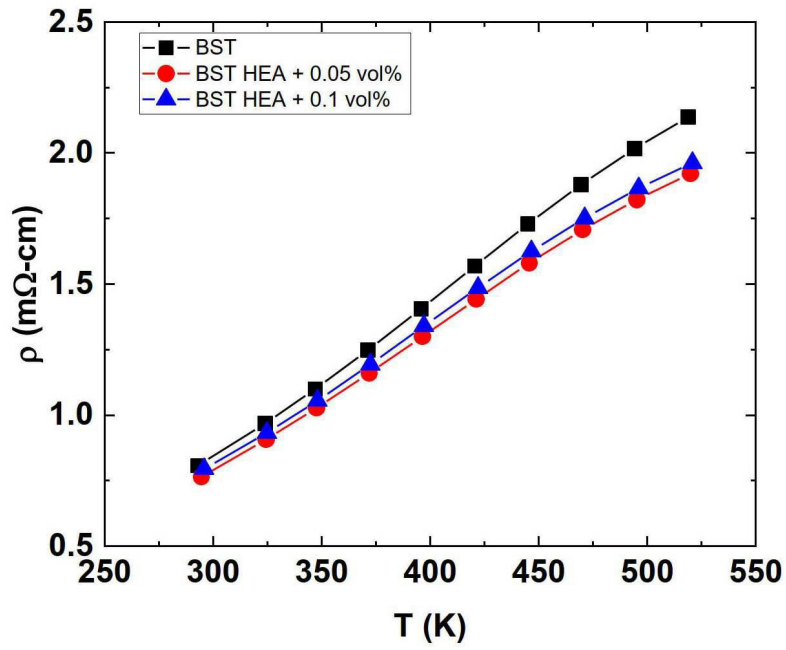
도면1a



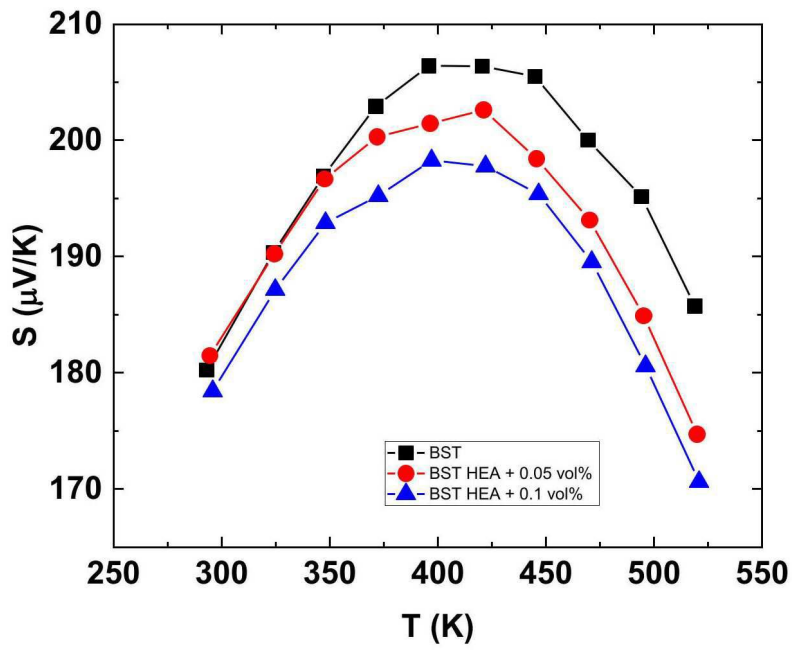
도면1b



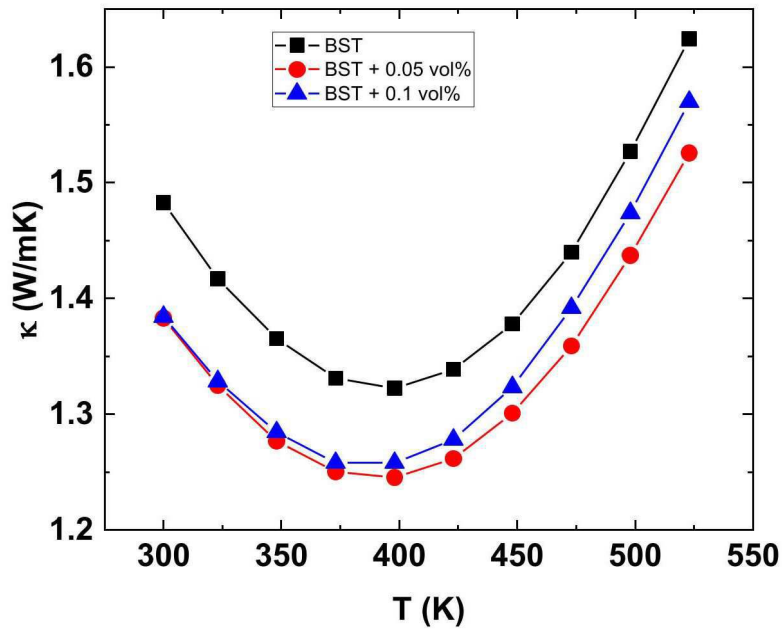
도면2



도면3



도면4



도면5

