



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0139842
(43) 공개일자 2017년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/12 (2006.01) H01L 35/16 (2006.01)

H01L 35/18 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/12 (2013.01)

H01L 35/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0072305

(22) 출원일자 2016년06월10일

심사청구일자 2016년06월10일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

성윤모

경기도 성남시 분당구 내정로 24, 604동 2501호 (정자동, 정든마을한진6단지아파트)

이주원

서울특별시 중랑구 면목로52길 9, 2층 (면목동)

조기현

경기도 부천시 원미구 장말로 71, 1507동 305호 (상동, 한아름마을 현대1차아파트)

(74) 대리인

김종선

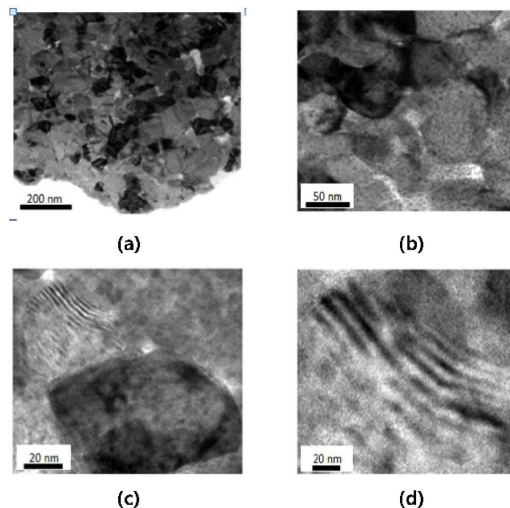
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **고효율 열전 나노소결체 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 열전 나노분말로 급속소결 공정을 이용하여 형성된 열전 나노소결체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 결정립 크기가 나노스케일로 제어된 미세구조에 의하여 열전도도가 기존 상용 열전소재에 비하여 크게 저하되어 고밀도 및 열전효율의 증대를 기대할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/18 (2013.01)

H01L 35/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425093715

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 한국산학연합회

연구사업명 산학협력기술개발

연구과제명 냉각 및 열전발전용 고효율 열전복합체 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

열전 나노분말을 열처리하여 형성된 결정립의 크기가 50 ~ 500 nm 이내인 고효율 열전 나노소결체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열전 나노분말은 PbTe, Bi₂Te₃, ZnO 및 Cu₂S를 포함하는 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 열전 나노분말이 PbTe일 때, 열전 나노소결체의 이론밀도는 8.164 g/cm³이고, 이론밀도 대비 최대 99%의 상대밀도를 보이는 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체.

청구항 4

열전 나노분말을 전처리하는 단계;

상기 전처리된 열전 나노분말을 열처리하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전처리하는 단계는 300 내지 400℃에서 5분 내지 40분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는,

500 내지 700℃에서 급속소결을 진행하는 제1열처리단계;

상기 제1열처리단계보다 100 내지 400℃의 범위의 낮은 온도에서 열처리하는 제2열처리단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 열처리를 통하여 형성된 결정립의 크기가 50 ~ 500 nm 이내인 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 열전 나노분말은 PbTe, Bi₂Te₃, ZnO 및 Cu₂S를 포함하는 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 열전 나노분말이 PbTe일 때, 열전 나노소결체의 이론밀도는 8.164 g/cm^3 이고, 이론밀도 대비 최대 99%의 상대밀도를 보이는 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 제1열처리단계는, 1 내지 2시간 동안 진공 분위기에서 압력을 유지한 후, Ar 분위기로 치환하여 열처리하는 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 제1열처리단계 및 제2열처리단계는 80 내지 100 MPa의 압력 조건으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고효율 열전 나노소결체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전 나노 소결체 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하기로는 열전 나노분말의 전처리 및 급속소결 공정을 통해 나노스케일로 제어된 결정립이 형성되어 열전 성능이 향상된 고효율 열전 나노소결체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료의 지속적이고 무분별한 사용으로 인해, 석유 및 석탄과 같은 화석에너지의 고갈과 환경오염이 더욱 가속화되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 화석연료의 사용을 규제하는 여러 국제협약이 체결되었고 화석에너지의 대안으로 여러 대체에너지가 제시 및 연구되고 있다.

[0003] 화석연료를 전혀 사용하지 않으려는 대체에너지의 목표와는 다르게, 화석연료의 에너지 효율을 증가시키는 방향의 연구가 다양하게 진행되고 있다. 이러한 연구 중에 대표적으로 에너지 하베스팅(Energy Harvesting)에 대한 관심이 높아지고 있다. 에너지 하베스팅은 기존 에너지에서 사용되지 못하고 버려지는 폐 에너지를 회수하여 에너지 효율을 높이는 방안에 관한 연구로, 화석연료의 연소 시 발생하는 열을 회수해 전기에너지로 변환하는 등의 시도가 이루어지고 있다.

[0004] 열전소재는 제백효과(Seebeck effect)와 같은 열전현상을 보이는 소재를 말하며, 제백효과란, 열전소재의 고온부와 저온부 사이의 전하운반자(charge carrier)간 에너지 차이에 의하여 소재 내부에 기전력이 형성되는 현상을 말하며 이 온도차에 따른 기전력에 의하여 열에너지를 전기에너지로 변환이 가능하다. 따라서 화석연료의 연소에 의한 폐열이 발생하는 장소에 열전소자를 설치하게 되면 기존에 버려졌던 폐열의 전기에너지로의 변환을 통해 에너지의 회수가 가능하게 된다.

[0005] 높은 열-전기에너지 변환효율을 얻기 위해서는 소재의 열전특성을 적절히 제어해야 하며, 소재의 열전특성은 무차원의 성능지수(Dimensionless Figure of Merit: ZT)로 측정 및 평가할 수 있다.

[0006] 수학적 식 1

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$$

[0007] (σ 는 전기전도도, S 는 제백계수, κ 는 열전도도, T 는 절대온도)

[0009] 높은 에너지 변환효율의 열전소자를 구현하기 위해서는 무차원의 성능지수 ZT값이 높아야 하며, 수학적

1에서 알 수 있듯이 높은 ZT를 얻기 위해서는 소재의 제백계수 및 전기전도도는 높아야 하며 동시에 열전도도는 낮아야 함을 알 수 있다. 제백계수란 단위 온도 차이당 형성되는 기전력의 크기($S=dV/dT$)를 말하며, 높은 제백계수에 의해 적은 온도 차이에서도 높은 기전력을 형성하며 높은 전기전도도는 생성되는 전기에너지를 빠르고 효율적으로 사용할 수 있게 해 준다. 또한 낮은 열전도도에 의하여 열전소재에 인가되는 고온부 및 저온부의 온도 차이가 크게 유지될 수 있다.

[0010] 그러나 대부분 소재에서 Widemann-Franz 법칙에 의하여 열전도도는 전기전도도에 비례하여 증가하는 경향을 보이며, 제백계수는 일반적으로 전기전도도와 반비례의 관계를 보인다. 이러한 소재 자체의 한계를 극복하기 위하여 나노스케일의 미세구조를 가지는 열전소재가 연구되고 있다. 나노스케일의 미세구조를 소재 내에 구현하게 되면, 각 나노스케일 미세구조의 계면 등에서 전하운반자의 산란은 상대적으로 최소화시키고 동시에 열전도도의 기본 단위인 격자진동(Phonon)의 산란은 최대화하여 열전 성능을 높일 수 있다고 알려져 있다.

[0011] 나노스케일의 미세구조를 소재 내에 구현하기 위한 노력의 일환으로 재료 내에 나노석출물 형성, 불밀을 통한 미세분말 소결, 상용 열전소재와 나노분말 혼입 등의 시도가 이루어졌다. 그러나 나노석출물 형성을 위해서는 소결 전 원재료 분말을 제조하는 단계부터 약 700℃ 이상의 고온에서 최소 10시간 이상의 열처리가 필요하기 때문에 복잡한 공정과 장시간 고온 열처리로 인해 생산성이 떨어지는 단점이 있다. 또한 나노석출물에 의한 격자진동 산란은 약 10 nm 이하의 파장을 갖는 격자진동에서만 효과적으로 일어나게 되는데 불밀 파쇄에 의한 소결 분말은 최소 수백 nm까지의 파쇄만 가능하므로 석출물에 의한 산란이 어렵다. 또한 고에너지 불밀에 의하여 소결 분말 내에 많은 결함들이 생겨 열전특성을 저해하게 된다. 상용 열전소재와 나노분말 혼입방법 역시 모든 영역에서의 고른 나노결정립 형성이 어려운 단점이 있다.

[0012] 상기 언급한 기존의 나노스케일 미세구조 형성방법을 통해서도 10 nm 또는 500 nm 스케일의 국부적 미세구조만을 형성할 수 있기 때문에 모든 스케일의 격자진동 산란 중심을 형성할 수 없어 일부 격자진동의 산란만 발생하게 된다.

[0013] 이에 반해 나노분말을 고밀도로 소결하게 되면 열전소재의 결정립 자체를 수십 ~ 수백 nm로 제어할 수 있고 나노결정립의 도입과 결정립 내부 나노석출물을 동시에 형성할 수 있기 때문에 다양한 파장의 격자진동의 효율적 산란이 가능하다. 그 결과 소재의 열전도도를 낮추어 최종적으로 높은 열전 성능을 보일 수 있다.

[0014] 상기 언급된 문제점들을 해결하기 위하여, 합성된 열전 나노분말을 급속소결을 통해 열전 나노소결체를 구현하는 방법이 제시되었다. 열전 나노분말을 원재료로 하여 급속소결을 통해 나노소결체를 제조하는 방법에서는 합성된 열전 나노분말을 흑연몰드(Graphite mold)에 장악하고 소결을 진행하게 된다. 이때 열전 나노분말의 넓은 표면적을 감소시키기 위하여 소결이 진행된다. 그러나 상기와 같은 방법에서는 열전 나노분말에 잔류해 있는 계면활성제(Surfactant)에 의하여 소결이 방해받게 되고, 고밀도의 소결체를 얻지 못한다는 단점이 있다. 낮은 밀도의 소결체는 낮은 전기적 특성을 보이며 그 결과 열전특성이 우수하지 못하게 된다. 또한 낮은 밀도에서 기인하는 기공 등에 의하여 기계적 강도 역시 매우 크게 저하된다.

[0015] 이에, 열전 나노분말의 급속소결을 통한 나노스케일 결정립의 열전 나노소결체를 제조하되, 열전 나노분말을 전처리한 후 급속소결을 진행하는 단계 및 부피팽창을 억제하는 2단계 소결을 통하여 이론밀도 대비 최대 99%의 상대밀도를 보이는 고밀도 열전 나노소결체 제조방법을 개발하여 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-1264311
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-1323321
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 10-1346325
(특허문헌 0004) 대한민국 등록특허 10-1409404

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명은 결정립의 크기를 수십 ~ 수백 nm로 제어함으로써 효율적인 격자진동 산란 특성을 나타내는 열전 나노소결체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0018] 또 다른 관점에서, 본 발명은 효율적인 격자진동 산란 특성을 나타내는 열전 나노소결체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 고효율 열전 나노소결체는

[0020] 열전 나노분말을 열처리하여 형성된 결정립의 크기가 50 ~ 500 nm 이내이다. 상기 열전 나노분말은 PbTe, Bi₂Te₃, ZnO 및 Cu₂S를 포함하는 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 열전 나노분말이 PbTe일 때, 열전 나노소결체의 이론밀도는 8.164 g/cm³이고, 이론밀도 대비 최대 99%의 상대밀도를 보이는 것이 바람직하다. 또한, 상기 두 번째 목적을 달성하기 위한 본 발명은 고효율 열전 나노소결체의 제조방법에 대한 것으로,

[0021] 열전 나노분말을 전처리하는 단계; 및

[0022] 상기 전처리된 열전 나노분말을 열처리하는 단계;를 포함하여 이루어진다.

[0023] 상기 전처리하는 단계는 300 내지 400℃에서 5분 내지 40분 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0024] 상기 열처리하는 단계는,

[0025] 500 내지 700℃에서 급속소결을 진행하는 제1열처리단계; 및

[0026] 상기 제1열처리단계보다 100 내지 400℃의 범위의 낮은 온도에서 열처리하는 제2열처리단계;를 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 제1열처리단계는, 1 내지 2시간 동안 진공 분위기에서 압력을 유지한 후, Ar 분위기로 치환하여 열처리하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의한 고효율 열전 나노소결체는 기존의 핫 프레스 소결과 비교했을 때 단시간의 소결을 통해 소결체가 얻어지므로 경제적이며, 결정립의 크기가 50 ~ 500 nm 이내로 제어되므로 효율적인 격자진동 산란 특성을 나타내는 효과가 있다. 또한, 이에 따라, 본 발명에 의한 고효율 열전 나노소결체는 결과적으로 열전도도 감소에 의한 열전효율이 증대되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 PbTe 열전 나노소결체의 TEM 이미지를 나타낸 도면으로 (a)는 스케일바가 200 nm일 때의 직경의 크기, (b)는 스케일바가 50 nm일 때의 직경의 크기, (c)와 (d)는 각각 서로 다른 관찰 부위로서, 스케일바가 20 nm일 때의 직경의 크기를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 급속소결 진행시에 사용된 흑연몰드 및 펀치를 나타내는 도면이다.

도 3의 (a)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 PbTe 나노분말의 TEM 이미지 및 (b)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 PbTe 나노분말의 XRD 분석을 나타내는 도면이다.

도 4의 (a)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 Bi₂Te₃ 나노분말의 TEM 이미지, (b)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 Bi₂Te₃ 나노분말의 직경의 크기 및 (c)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 Bi₂Te₃ 나노분말의 EDS 성분 분석을 나타내는 도면이다.

도 5의 (a)는 본 발명에 따른 전처리된 PbTe 나노분말의 TEM 이미지, (b)는 본 발명에 따른 전처리된 PbTe 나노분말의 XRD 분석, (c)는 본 발명에 따른 전처리된 PbTe 나노분말의 FT-IR 스펙트럼 분석을 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 급속소결 후 열처리하여 부피팽창이 억제된 PbTe 열전 나노소결체와 급속소결 후 열처리를 하지 않아 부피팽창이 발생한 PbTe 열전 나노소결체의 온도에 따른 전기전도도를 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 PbTe 열전 나노소결체의 열전도도와 비교예에 따른 벌크 PbTe 열전소재의 열전도도를 비교 분석한 것을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명은 고효율 열전 나노소결체에 대한 것으로서, 상세하기로는 열전 나노분말을 열처리하여 형성된 결정립의 크기가 50 ~ 500 nm 이내인 열전 나노소결체에 관한 것이다.

[0032] 열전재료란 재료 양단간에 온도차를 주었을 때 전기에너지가 생기고 반대로 재료에 전기에너지를 주었을 때 양단간에 온도차가 생기는 에너지 변환 재료이다.

[0033] 대부분의 열전재료의 성분조성은 비스무스(Bi), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se), 안티모니(Sb) 등의 원소로 이루어져 있으며 성형체의 밀도, 열전능(S) 및 성능지수(ZT) 등의 물성치가 우수한 것을 필요로 한다. 이러한 열전재료의 열전특성을 논할 때 무차원의 성능지수(Dimensionless Figure of Merit: ZT)를 일반적으로 고려하고 있으며, 이는 하기 수학적 식 1에 나타낸 바와 같이 표시되며, 성능지수가 높다는 것은 열전재료의 에너지 변환효율이 높다는 것을 의미한다.

[0034] 수학적 식 1

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$$

[0035] (σ는 전기전도도, S는 제백계수, κ는 열전도도, T는 절대온도)

[0036] 높은 에너지 변환효율의 열전소재를 구현하기 위해서는 무차원의 성능지수 ZT값이 높아야 하며, 수학적 식 1에서 알 수 있듯이 높은 ZT를 얻기 위해서는 소재의 제백계수 및 전기전도도는 높아야 하며 동시에 열전도도는 낮아야 함을 알 수 있다.

[0037] 본 발명에서의 나노소결체란 나노 크기의 분말을 열처리하였을 때, 분말 입자 간에 결합이 일어나 응고하는 현상으로, 소결이 진행되면 전 표면적이 감소되고 기공률, 흡수율이 감소된다.

[0038] 열전 나노 분말이란 열전재료로서 사용되는 나노 크기의 분말로서 비스무스(Bi), 텔루륨(Te), 셀레늄(Se), 안티모니(Sb) 등의 원소로 이루어져 있다.

[0039] 본 발명에서 사용할 수 있는 열전 나노 분말은 PbTe, Bi₂Te₃, ZnO 및 Cu₂S를 포함하는 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] PbTe란 알타이트라고도 불리며, 분자량이 334.80이며, 열전재료의 중간체로 흔히 알려져 있다. 부분적으로 낮은 열전도도와 전기전도도를 가지고 있기 때문에 열전재료로 좋은 성능을 가지고 있다.

[0041] Bi₂Te₃란 분자량이 800.83이며, 락 간격이 0.14eV인 진성 반도체로, 열전 특성이 탁월하다. 주로 Sb₂Te₃ 또는 Bi₂Se₃와 합금을 만들어서 다이오드로 제작되어 CPU 냉각 장치, 휴대형 냉각기 및 발전기, 그리고 적외선 분광기의 검출기 등에 사용된다.

[0042] ZnO란 분자량이 81.38이며, Zn 이온과 O 이온의 직경차이로 인해 비교적 큰 사면체 간극이 존재하며 Zn 침입형(zinc interstitial) 원자 또는 산소 공공(oxygen vacancy)과 같은 결함이 생성되어 전자를 형성하므로 n형 반도체로 알려져 있다.

[0043] Cu₂S란 칼코사이트라고도 불리며, 분자량이 159.16이며, 구리염 수용액에 황화수소를 가하면 침전하는 검은 갈색의 비결정성 물질로, 콜로이드화하기 쉽고 전기의 양도체(전기나 열이 잘 흐르는 물체)이다.

[0044] 상기 열전 나노 분말 중에서도, PbTe를 본 발명에 사용할 경우, 열전 나노 소결체의 상대밀도는 이론밀도 대비 99%인 것이 바람직하다. 왜냐하면 소결체의 밀도가 이론밀도에 비하여 감소하게 되면 소결체의 기계적 강도가 급격히 저하되어 열전소재에 사용이 어려우며, 전기전도도 또한 매우 크게 감소되어 전체적인 소결체의 열전성능이 감소하게 되기 때문이다.

[0045] 본 발명의 열전 나노소결체를 제조하는 방법은, 열전 나노분말을 전처리하는 단계 및 전처리된 열전 나노분말을

열처리하는 단계를 포함한다.

- [0047] 열전 나노 분말의 전처리 단계는 300 내지 400℃에서 5 내지 40분간 유지되는 것이 바람직하다.
- [0048] 열처리 온도 및 시간이 상기 조건 미만이면 효율적인 유기물 제거가 어려워 잔류 유기물이 남을 수 있으며, 온도 및 시간이 상기 조건 이상이면 나노분말 자체의 응집이 일어날 수 있어 소결공정의 구동에너지(Driving force)인 표면적의 감소가 바람직하지 않게 된다. 이에 따라 고밀도의 나노소결체를 형성하기 어렵다.
- [0049] 상기 제조 방법에서의 열처리는 500 내지 700℃에서 급속소결을 진행하는 제1열처리단계; 및
- [0050] 상기 제1열처리단계보다 100 내지 400℃의 범위의 낮은 온도에서 열처리하는 제2열처리단계;를 포함하여 진행하는 것이 바람직하다.
- [0051] 제1열처리 단계의 온도가 제2열처리 단계의 온도보다 높음으로써 열에너지에 의한 나노분말들의 계면적 감소, 즉 급속소결이 일어나게 되며, 제2열처리 단계에서는 보다 낮은 온도에서의 열처리로 인해 상기 1열처리 단계에서 소결된 소결체의 부피팽창을 억제하게 된다. 이로 인해 보다 단시간에 고밀도의 소결체 형성이 가능하다.
- [0052] 따라서, 제1열처리 단계의 온도는 500 내지 700℃인 것이 바람직하며, 제2열처리 단계의 온도는 그 보다 100 내지 400℃ 낮은 범위 내에서 진행되는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 급속소결은, 약 700℃ 이상의 고온에서 최소 10시간 이상의 열처리하는 기존의 방법에 비해 500 내지 700℃에서 30분 동안 단시간에 열처리하는 방법으로, 열처리를 함으로써 소결체를 제조하는 것을 뜻한다. 구체적으로, 상압소결, 가압소결(hot pressing), 열간 등가압 소결(hot-isotatic pressing) 등의 방법이 가능하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 열처리방법 중에서 이론밀도에 가깝고, 치밀하고 특성이 우수한 소결체를 제조할 수 있는 가압 소결방법, 즉 핫 프레스 소결법, 바람직하게는 진공 핫 프레스 소결법을 사용할 수 있지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 핫 프레스 소결방법은 산소가 없는 진공 또는 가스 분위기 하에서 고온, 고압을 동시에 부가하여 수행된다. 이러한 핫 프레스 소결법을 적용하기 위해서는 고온 및 고압에 견딜 수 있는 몰드(mold)가 있어야 하며, 이를 만족시키는 재료로서 주로 탄소(carbon)가 사용되고 있으며, 그 중에서도 흑연(graphite) 소결체 또는 탄소섬유강화 탄소복합체(C/C 복합체)로 이루어진 몰드(Mold)가 사용되고 있다. 이러한 몰드는 등방압으로 가압 소결된 흑연(Graphite) 또는 C/C 복합체 블록을 원통형으로 가공하여 제조된다(도 2 참조).
- [0055] 상기 열전 나노분말을 급속소결하여 분말의 크기 성장을 50nm 내지 500 nm 이내로 억제해 나노스케일의 결정립을 형성한다.
- [0056] 여기서, 금속이나 합금은 많은 결정의 집합체로 그 나름대로 결정 조직을 얻는데 그 하나하나의 망목상(網目狀)으로 둘러싸인 부분을 결정립이라고 한다.
- [0057] 상기 열처리된 나노분말이 나노소결체로 제조되어 50 ~ 500 nm 크기의 결정립으로 제어되면 같은 체적을 가지는 종래 열전소재에 비하여 표면적이 증가될 수 있다. 종래 열전소재의 결정립은 약 1,000 ~ 20,000 nm의 크기를 보이는데, 이들의 결정립 크기가 50 ~ 500 nm로 제어될 경우 같은 체적에서 표면적은 약 2 내지 400배까지 증가하게 된다. 결정립 표면적, 즉 결정립계에서는 격자진동의 산란이 매우 효과적으로 일어나게 되며 따라서 상기 50 ~ 500 nm로 제어된 나노소결체의 경우 효과적인 격자진동 산란에 의하여 매우 낮은 열전도도를 보이게 된다.
- [0058] 상기 열전 나노분말의 직경은 10 내지 40 nm 범위이며 구형 또는 육면체의 형태를 가질 수 있다. 상기 열전 나노분말의 직경이 상기 범위 미만이면, 열전 나노분말 자체의 매우 높은 표면에너지에 의하여 열처리 중 자체적인 응집 및 소결이 일어날 수 있으며 나아가 용융이 일어날 수 있다. 또한 직경이 상기 범위 이상이면, 이후의 제조공정인 핫 프레스를 이용한 급속소결을 통하여도 50 ~ 100 nm의 결정립 크기를 갖는 열전 나노소결체를 얻기 어렵기 때문에 바람직하지 않다.
- [0059] 도 3의 (a)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 PbTe 나노분말의 TEM 이미지 및 (b)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 PbTe 나노분말의 XRD 분석을 나타내는 도면이다.
- [0060] 도 4의 (a)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 Bi₂Te₃ 나노분말의 TEM 이미지, (b)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 Bi₂Te₃ 나노분말의 직경의 크기 및 (c)는 본 발명에 따른 공정 전 초기 Bi₂Te₃ 나노분말의 EDS 성분 분석을 나타내는 도면이다. (b)에서 Bi₂Te₃ 나노분말의 직경은 35 nm이다.
- [0061] 합성된 열전 나노분말에는 카르복실기와 수산화기를 포함하는 계면활성제가 포함되어 있다. 계면활성제와 같은

잔류 유기물 제거를 위하여 소결 전 열처리를 실시하게 되는데 열처리 후에도 나노분말의 성장은 발생하지 않고 유기물만 효과적으로 제거된다.

- [0062] 본 발명에 의하면, 상기 나노소결체에는 나노스케일의 결정립에 더하여 나노석출물이 형성되어 다양한 파장대의 격자진동 산란에 효과적이므로 열전도도가 더욱 감소되고 열전효율은 증대되어 더욱 바람직하다.
- [0063] 먼저, 합성된 열전 나노분말을 진공 분위기($\sim 10^{-3}$ Torr)에서 1시간 동안 완전히 건조시켜 준다. 이후 Ar 기체를 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 100 sccm으로 흘려준다. 이후 350℃까지 50℃/m의 속도로 승온 후 350℃에서 20분간 유지하게 된다.
- [0064] 다음으로, 상기 전처리된 열전 나노분말을 열처리하는 단계는, 500 내지 700℃에서 급속소결을 진행하는 제1열처리단계;
- [0065] 상기 제1열처리단계보다 100 내지 400℃의 범위의 낮은 온도에서 열처리하는 제2열처리단계;를 포함한다.
- [0066] 구체적으로, 흑연몰드에 나노분말 소결 원재료를 장약하고 진공 분위기($\sim 10^{-3}$ Torr)에서 80 내지 100 MPa의 일축 압력을 가하게 된다. 약 1 내지 2시간 진공 분위기에서 압력을 유지한 후, 핫 프레스 내부 챔버를 Ar 분위기로 치환하며 약 4.5L/m의 속도로 Ar pulsing을 실시한다. 이후 약 20℃/m의 속도로 600℃에 도달한 후 30분간 소결을 진행한다.
- [0067] 상기 소결 원재료인 나노분말은 소결 전에 그 직경이 10 내지 40 nm를 유지하고 있기 때문에 표면적 감소를 이루려는 소결 구동력이 매우 크므로, 600℃에서 급속소결이 가능하다. 표면적 감소라는 구동력과 80 내지 100 MPa 압력에 의해 나노분말 간의 빈 공간은 매워지게 되며, 짧은 소결시간으로 인해 소결체의 결정성장은 상대적으로 적게 일어나게 된다.
- [0068] 상기 소결시간이 30분 이상이면, 결정립 성장이 활발하게 발생하여 50 ~ 500 nm 크기의 결정립을 얻기가 어려우며, 소결시간이 30분 미만이면 나노분말간의 소결이 미처 이루어지지 못해 고밀도의 소결체를 얻을 수 없어 바람직하지 않다.
- [0069] 이때, 상기 나노소결체의 결정립 크기는 50 ~ 500 nm로 제어되는데, 약 20 μ m인 상용 열전소재 결정립 크기가 약 50 nm로 작아지게 되면 결정립 표면적은 같은 체적에서 약 400배 증가하게 된다. 또한 볼밀 등을 통해 일반적으로 1 μ m 크기의 결정립 크기를 제어하는 기존의 열전소재에 비하여 결정립 크기가 500 nm로 작아지게 되면 결정립 표면적은 2배 증가하게 된다.
- [0070] 상기 소결 분위기는 진공 분위기이거나 Ar 분위기일 수 있으나, 진공 분위기일 경우 상기 소결 원재료인 나노분말의 표면에서 승화현상이 매우 활발하게 일어나며 이는 상용 열전소재에 비하여 넓은 나노분말의 표면적에 기인한 특성이다. 따라서 진공 분위기에서의 나노소결체는 내부에 기공이 많이 형성되며 전기적 특성이 저하되기에 바람직하지 않다.
- [0071] 마지막으로, 핫 프레스를 이용하여 상기 소결 단계보다 100 내지 400℃의 범위의 낮은 온도에서 80 내지 100 MPa의 압력으로 나노소결체의 부피팽창을 억제하는 단계이다.
- [0072] 구체적으로, 급속소결이 완료된 소결체는 흑연몰드와 함께 350℃까지 자연 냉각되며 이후 80 내지 100 MPa의 압력을 유지한 상태로 1시간 이내의 소결 후 열처리를 진행하게 된다.
- [0073] 이 때, 상기 소결 후 열처리 온도는 340 ~ 360℃의 온도범위에서 수행하게 되는데 열처리 온도가 상기 범위 이상이면 소결체의 결정립 크기가 증가하게 되어 결정립 크기 제어에 어려움이 있으며 열처리 온도가 상기 범위 미만이면 소결체의 소성변형, 크랙 형성 및 파괴 등이 일어나게 된다.
- [0074] 상기 소결 후 열처리 시간은 30분 내지 1시간 이내로 실시하게 되며 열처리 시간이 상기 범위 미만이면 나노소결체의 부피팽창을 억제하기 어려워 고밀도의 소결체를 제조할 수 없으며, 상기 범위 이상이면 소결체의 결정립 성장이 일어나 나노소결체의 결정립 크기 제어에 바람직하지 않다.
- [0075] 상기 열전 나노분말이 PbTe인 경우, 열전 나노소결체의 이론밀도는 8.164 g/cm³이고, 이론밀도 대비 최대 99%의 상대밀도를 보인다.
- [0076] 나노분말을 소결 원재료로 한 급속소결 공정은 약 600℃의 고온에서 80 내지 100 MPa의 고압으로 실시되기 때문에, 소결이 완료된 후 온도가 식는 과정에서 소결체에 가해지는 압력을 제거하면 약 10% 이상의 부피팽창이 발생하게 된다. 이 경우 이론밀도 대비 약 90%의 상대밀도를 보이는 열전 소결체가 제조되는데, 소결체의 전기적

특성이 매우 저하되어 열전소재로 사용되기에 바람직하지 않다.

[0077] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 상세하게 설명한다.

[0078] 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 하기 실시예는 단지 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

[0079] [실시예]

[0080] PbTe 나노분말의 전처리

[0081] 유기용매 기반으로 제조된 PbTe 나노분말(직경 약 35 nm)을 알루미늄 보트에 장약한 후 퀴츠튜브(Quartz tube)에서 전처리를 실시하였다. 퀴츠튜브에 알루미늄 보트를 위치시킨 후 진공 분위기($\sim 10^{-3}$ Torr) 및 상온에서 1시간 동안 건조시켜서 나노분말에 포함되어 있는 유기용매 및 수분, 수산화기 등을 충분히 제거하였다. 이후 50℃/m의 승온속도로 350℃로 가열한 후 20분간 열처리를 진행하여 카르복실기와 같은 나노분말 내 잔류 유기물을 제거하였다.

[0082] 350℃에서 열처리된 나노분말을 TEM 및 XRD를 통해 크기 및 결정성을 분석하였고 FT-IR 스펙트럼 분석을 통해 잔류 유기물의 존재 여부를 확인하였다.

[0083] 도 5에 나타낸 바와 같이, (a)는 본 발명에 따른 전처리된 PbTe 나노분말의 TEM 이미지를 나타내는 도면으로, 전처리된 PbTe 나노분말의 크기 성장이 억제되었음을 알 수 있고, (b)는 본 발명에 따른 전처리된 PbTe 나노분말의 XRD 분석을 나타내는 도면으로, 전처리 후에도 변하지 않는 PbTe 상을 보여준다. 또한, (c)는 본 발명에 따른 전처리된 PbTe 나노분말의 FT-IR 스펙트럼 분석을 나타내는 도면으로, 1700cm^{-1} 영역과 3000cm^{-1} 영역에서 유기물 피크가 나오지 않아 전처리한 PbTe 나노분말 내 잔류 유기물이 효과적으로 제거되었음을 보여준다.

[0084] 핫 프레스를 이용한 나노분말의 급속소결

[0085] 전처리된 나노분말을 소결 원재료로 하여 직경 10 내지 20 mm의 흑연몰드를 통해 핫 프레스 소결을 진행하였다. 나노분말에 흑연몰드 및 편치(도 2 참조)를 통하여 압력을 가해주었으며, 구체적으로 핫 프레스 챔버 내부는 진공 분위기($\sim 10^{-3}$ Torr)를 1시간 유지하며 흑연몰드에 80 내지 100 MPa의 압력을 인가하였다. 이후 챔버 내부를 진공 분위기에서 Ar 분위기로 치환하였으며 약 4.5L/m의 속도로 Ar purging을 계속 실시하였다. 이후 챔버 내부 온도를 600℃까지 20℃/m의 속도로 승온시켰으며 30분간 유지하여 급속소결을 진행하였다.

[0086] 급속소결 후 나노소결체의 부피팽창 억제

[0087] 600℃에서 30분간 급속소결된 나노소결체는 이후 350℃까지 온도가 식게 되며 350℃에서 80 내지 100 MPa의 압력을 유지한 상태로 1시간의 소결 후 열처리를 실시하였다.

[0088] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 PbTe 열전 나노소결체의 TEM 이미지를 나타낸 도면으로 (a)는 스케일바가 200 nm일 때의 직경의 크기, (b)는 스케일바가 50 nm일 때의 직경의 크기, (c)와 (d)는 각각 서로 다른 관찰 부위로서, 스케일바가 20 nm일 때의 직경의 크기를 나타낸다. 상기 열전 나노소결체의 직경은 약 80nm인 나노소결체의 미세구조임을 확인하였다.

[0089] [비교예 1]

[0090] 급속소결 후 열처리 공정을 생략한 것을 제외하고는, 실시예와 동일하게 진행하였다.

[0091] [실험예 1]

[0092] 급속소결 후 열처리 유무 여부에 따른 나노소결체의 특성 비교를 실시하였다. 도 6에 나타낸 바와 같이 급속소결 후 열처리 공정을 생략하면 나노소결체의 부피팽창이 열처리 공정을 실시한 소결체에 비하여 10% 이상 일어났으며, 이에 따라 기계적 강도가 약하여 쉽게 파괴되며 낮은 전기전도도를 보였다.

[0093] [비교예 2]

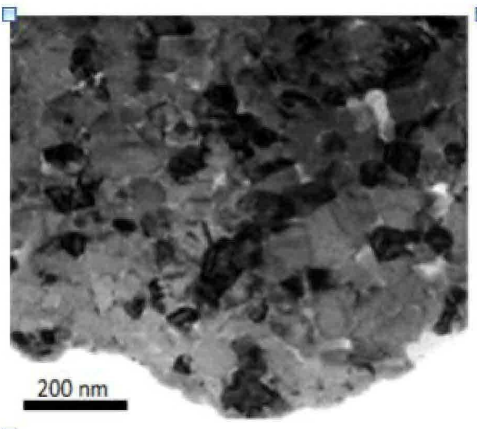
[0094] 시약업체에서 벌크 형태의 PbTe (직경 약 5 μm)를 구매한 후 열전도도를 측정하였다.

[0095] [실험예 2]

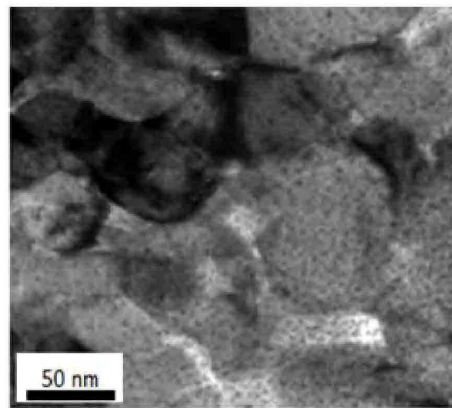
- [0096] 본 발명의 일실시예에 따른 PbTe 열전 나노소결체의 열전도도를 상용 벌크 PbTe와 비교 분석하였다.
- [0097] 도 7에 나타난 바와 같이, 상용 벌크 PbTe에 비해 PbTe 열전 나노소결체의 열전도도가 크게 저하됨을 확인할 수 있었다.
- [0098] 따라서, 본 발명은 열전 나노분말로 급속소결 공정을 이용하여 형성된 열전 나노소결체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 결정립 크기가 나노스케일로 제어된 미세구조에 의하여 열전도도가 기존 상용 열전소재에 비하여 크게 저하되어 고밀도 및 열전효율의 증대를 기대할 수 있다.

도면

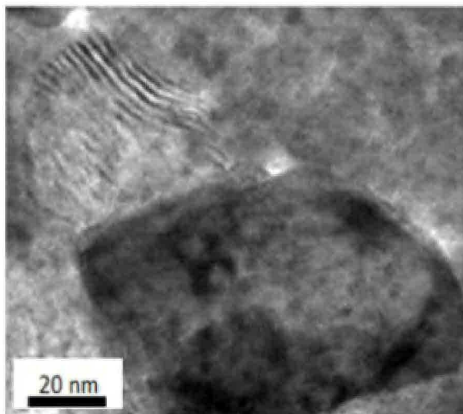
도면1



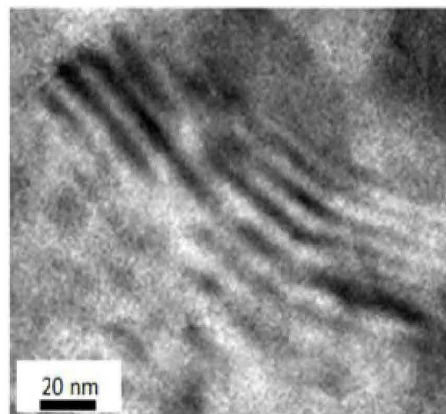
(a)



(b)



(c)

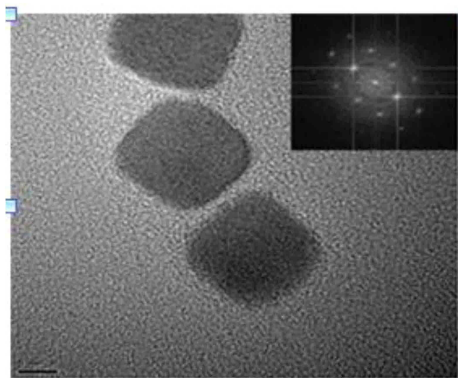


(d)

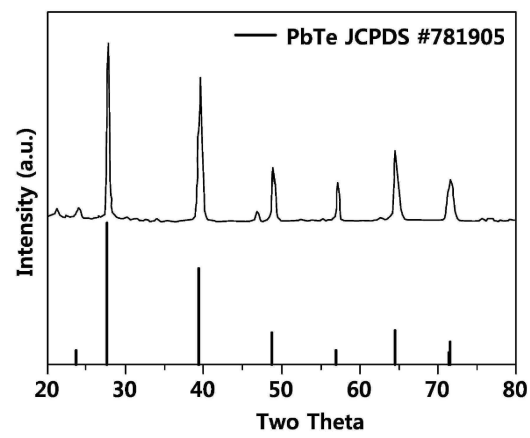
도면2



도면3

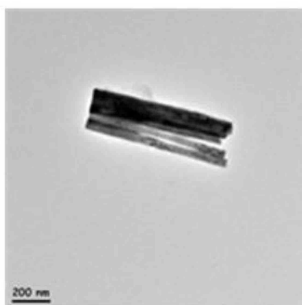


(a)

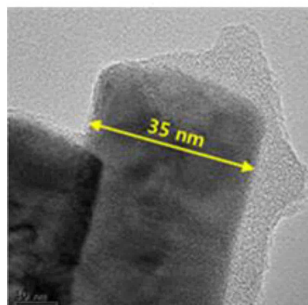


(b)

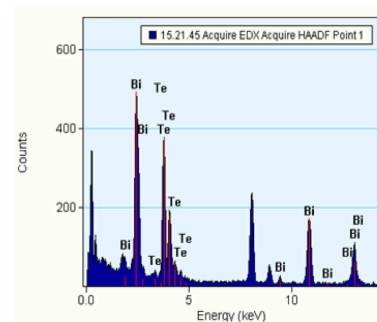
도면4



(a)

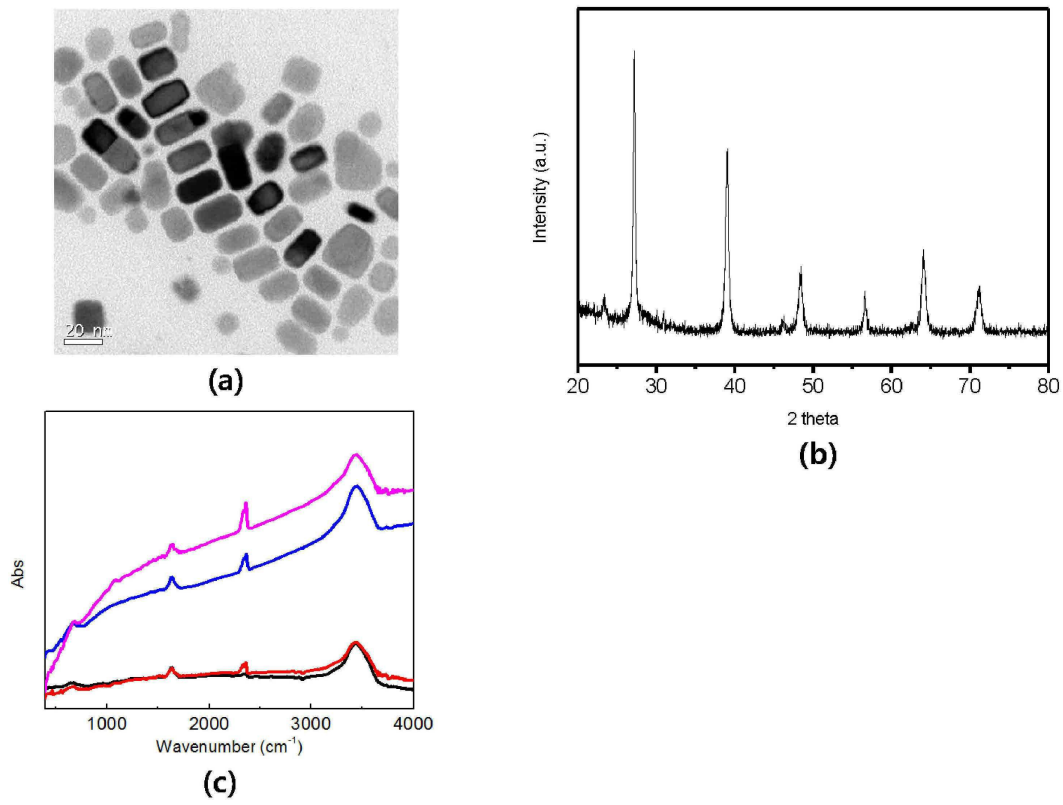


(b)

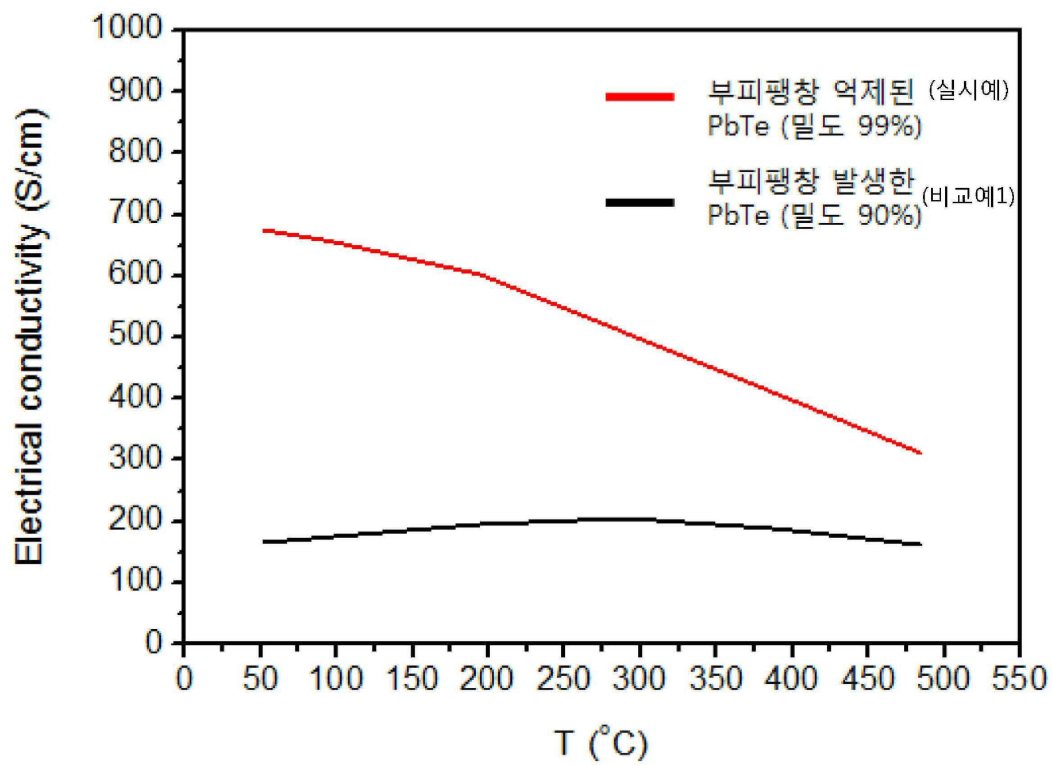


(c)

도면5



도면6



도면7

