



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0105286
(43) 공개일자 2018년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/02 (2006.01)

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

(52) CPC특허분류

H01L 35/14 (2013.01)

H01L 35/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0031782

(22) 출원일자 2017년03월14일

심사청구일자 2017년03월14일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)

(72) 발명자

최순목

충청남도 천안시 동남구 중앙로 255-42 (신부동)

손근식

충남 천안시 다가말 2길 34-5 신성아파트 4동402호

(74) 대리인

특허법인오암

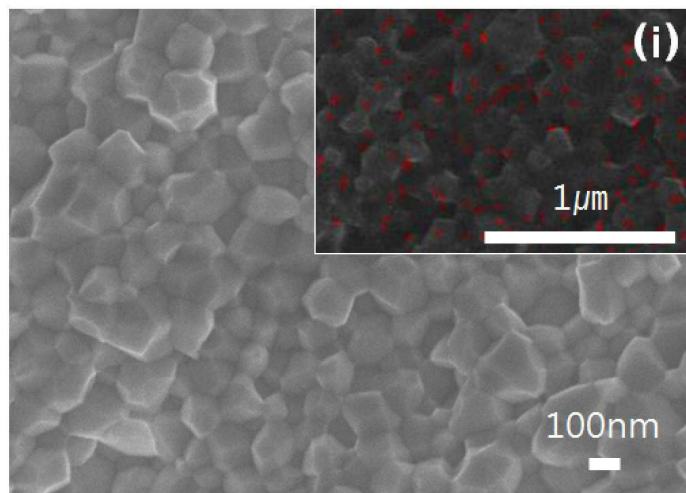
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스, 및 전이금속 합금으로 이루어지며, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 매트릭스 내에 전이금속 합금이 형성됨으로써 그 열전 성능지수가 향상될 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01L 35/18 (2013.01)

H01L 35/34 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스, 및 전이금속 합금으로 이루어지는 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체:

여기서, Re는 희토류 원소 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 합금은 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스의 입계에 형성되는 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 합금의 평균입경은 100 nm 이하인 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 1 몰에 대해 상기 전이금속 합금이 0.001 내지 0.5 몰인 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 전이금속 합금은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, M은 1가 내지 3가의 전이금속, X는 원소주기율표 제15족에 속하는 원소 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소이며, $3 \leq a \leq 5$ 및 $2 \leq b \leq 4$ 이다.)

청구항 6

제 5항에 있어서,

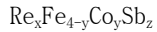
상기 M은 Zn이고, 상기 X는 Sb인 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체:

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, x는 $0.6 \leq x \leq 1.2$, y는 $0.7 \leq y \leq 1.3$, z는 $11 \leq z \leq 13$ 이다.)

청구항 8

제 1항에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체의 제조방법으로,

Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료와 전이금속 합금 원료가 포함된 혼합물을 통전가압 소결하는 단계를 포함하는 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법:

여기서, Re는 희토류 원소 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소이다.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 전이금속 합금 원료는 1가 내지 3가의 전이금속과, 원소주기율표 제15족에 속하는 원소 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하는 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료 1 몰 당 상기 전이금속 합금 원료는 0.001 내지 0.5 몰인 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 소결 온도는 400 내지 600 °C 인 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Re-Fe-Co-Sb계 열전 매트릭스 내에 전이금속 합금이 형성됨으로써, 열전 성능지수가 향상된 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 지구온난화 및 에너지 자원고갈에 따른 문제로 기존 화석연료를 대체하기 위해 다양한 신재생에너지기술에 관한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 산업체 또는 자동차의 폐열이나, 태양열, 지열, 체열 등을 다양한 열 원으로부터 전기를 발생시키는 열전발전에 대한 관심이 많이 증가하고 있다.

[0003] 일반적으로 열전발전은 열전현상에 의한 것으로, 이는 재료에 온도 차를 부여하면 전력이 발생하는 제백 현상과, 반대로 재료에 전류를 흘려주면 전류의 방향에 따라 흡열, 발열반응이 나타나는 펠티에 효과에 의해 열과 전기에너지의 직접적인 전환이 가능한 현상이다. 이러한 열전발전은 구조가 간단하고, 구동부가 없어 유지관

리가 용이하며, 무진동, 반영구적, 저소음, 소형/경량화와 같은 다양한 장점이 있다.

[0004] 열전재료의 물성은 무차원 성능지수 ZT 로 나타낼 수 있으며, 이는 다음으로 나타낼 수 있다. $ZT = \alpha^2 \sigma / K$ (여기서 α 는 제벡계수, σ 는 전기전도도, K 는 열전도도를 각각 의미한다.) 즉 열전성능은 상기 세가지 성능에 의해 결정되며, 이러한 특성은 캐리어의 농도 및 이동도에 가장 큰 영향을 받으므로, 최대성능을 얻기 위해서는 이를 적절히 제어하는 것이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2011-0136422호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로, 열전 매트릭스 내에 전이금속 합금을 형성시켜 향상된 열전 성능지수를 갖는 새로운 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체를 제공함에 있다.

[0007] 또한 본 발명은 상술한 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체의 제조방법을 제공함에 있다.

[0008] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 이와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스, 및 전이금속 합금으로 이루어지며, 상기 Re는 희토류 원소 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소이다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 전이금속 합금은 상기 매트릭스의 입계에 형성될 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 전이금속 합금의 평균입경은 100 nm 이하일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 1 몰에 대해 상기 전이금속 합금이 0.001 내지 0.5 몰일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 전이금속 합금은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0014] [화학식 1]

[0015] M_aX_b

[0016] (상기 화학식 1에서, M은 1가 내지 3가의 전이금속, X는 원소주기율표 제15족에 속하는 원소 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소이며, $3 \leq a \leq 5$ 및 $2 \leq b \leq 4$ 이다.)

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 M은 Zn이고, 상기 X는 Sb일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0019] [화학식 2]

[0020] $Re_xFe_{4-y}Co_ySb_z$

[0021] (상기 화학식 2에서, x 는 $0.6 \leq x \leq 1.2$, y 는 $0.7 \leq y \leq 1.3$, z 는 $11 \leq z \leq 13$ 이다.)

[0023] 또한, 본 발명은 상술한 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체를 제조하는 방법을 포함한다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법은 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료와 전이금속 합금 원료가 포함된 혼합물을 통전가압 소결하는 단계를 포함하며, 여기서, Re는 희토류 원소 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소이다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법에 있어, 상기 전이금속 합금 원료는 1가 내지 3가의 전이금속과, 원소주기율표 제15족에 속하는 원소 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법에 있어, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료 1 몰 당 상기 전이금속 합금 원료는 0.001 내지 0.5 몰일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법에 있어, 상기 소결 온도는 400 내지 600 °C일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스에 입계 코팅된 전이금속 합금을 포함함에 의하여 포논(phonon)의 산란이 증가되고 캐리어가 선택적으로 수송될 수 있어 열전재료의 성능지수(ZT)가 향상될 수 있다.

[0029] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법의 공정 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체의 SEM 파단면 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하 본 발명에 관하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 본 발명의 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0033] 본 출원인은 기존의 고온 열전재료(800K 이상)와 저온 열전재료(400K 이하)에서 달성하기가 어려운 400 내지 800K의 중간온도 영역에서 열전 특성이 극대화된 P형 열전 복합체를 고안하였다. 본 출원인은 이러한 열전 복합체를 개발하기 위해 오랜기간 연구한 결과, 놀랍게도, Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 내에 전이금속을 함유한 전이금속 합금을 형성시킴으로써, 상기한 문제점을 해결하였다.

[0034] 즉, 본 발명에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스, 및 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 내에 분산되는 전이금속 합금으로 이루어지며, 상기 Re는 희토류 원소 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 전이금속 합금은 상기 따른 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스의 입계(grain boundary)에 형성될 수 있다. 즉, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 내에 나노크기의 전이금속 합금이 입계 코팅됨에 의하여 새로운 계면이 형성되어 실질적으로 나노구조가 도입되는 효과를 가져올 수 있다. 따라서, 이러한 계면에서 포논의 산란이 증가되어 열전도도를 낮출 수 있다. 또한, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에서 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스와 전이금속 합금의 조성이 서

로 다르므로, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스와 전이금속 합금의 조성을 조절하여 캐리어의 선택적 수송을 가능하게 할 수 있다.

[0036] 즉, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스와 전이금속 합금의 조성을 조절함에 의하여 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스/전이금속 합금 계면에서 에너지 장벽(barrier)의 크기를 조절할 수 있다. 상기 에너지 장벽의 크기를 조절함에 의하여 파워팩터($S^2\sigma$)에 대한 기여도가 큰 캐리어만을 선택적으로 수송하는 캐리어 여과 효과(carrier filtering effect)가 얻어질 수 있다. 상기 캐리어 여과 효과에 의하여, 제벡계수가 증가되며, 결과적으로 성능계수가 향상될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 전이금속 합금의 함량은 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 1 몰에 대해 상기 전이금속 합금이 0.001 몰 이상 함유될 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 합금의 함량은 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 1 몰에 대해 상기 전이금속 합금이 0.001 몰 내지 0.5 몰 이하로 함유될 수 있다. 상기 전이금속 합금의 함량이 0.001 몰 미만에서는 본 발명에 따른 열전 복합체의 전이금속 합금에 의한 열전 성능 향상을 기대하기 어려우며, 상기 전이금속 합금 0.5 몰 초과에서는 상기 전이금속 합금이 서로 응집되거나, 본 발명에 따른 열전 복합체의 취성이 증가되는 문제가 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 전이금속 합금은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0040] [화학식 1]

[0041] M_aX_b

[0042] (상기 화학식 1에서, M은 1가 내지 3가의 전이금속, X는 원소주기율표 제15족에 속하는 원소 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소이며, $3 \leq a \leq 5$ 및 $2 \leq b \leq 4$ 이다.)

[0043] 또한, 상기 a와 b는 실수일 수 있다. 상기 a는 b보다 클 수 있다.

[0044] 이에 따라, 본 발명은 상술한 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스와 상기 화학식 1의 전이금속 합금을 동시에 포함함에 의해 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체의 성능계수가 더욱 향상될 수 있다.

[0045] 본 발명의 바람직한 일 실시예로, 상기 M은 Zn이고, 상기 X는 Sb일 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 전이금속 합금은 평균입경 100 nm 이하(0 제외)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 합금의 평균입경은 1nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 합금의 평균입경은 10nm 내지 80nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 합금의 평균입경은 20nm 내지 70nm일 수 있다. 상기 평균입경 범위에서 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체가 더욱 향상된 성능계수를 제공할 수 있다.

[0048] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0049] [화학식 2]

[0050] $Re_xFe_{4-y}Co_zSb_z$

[0051] (상기 화학식 2에서, x는 $0.6 \leq x \leq 1.2$, y는 $0.7 \leq y \leq 1.3$, z는 $11 \leq z \leq 13$ 이다.)

[0052] 여기서, x 및 y는 실수일 수 있다.

[0053] 이에 따라, 본 발명은 상기 화학식 2의 화합물을 포함함으로써, 기존의 Si-Ge계 또는 Pb-Te계 소재 대비 친환경적이고 경제적인 열전 소재를 제공할 수 있다. 또한, 상기 화학식 2의 화합물은 격자 구조 내부에 큰 cage가 있어 rattling 효과에 의해 격자 열전도도를 감소 시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 상기 화학식 2의 화합물을 포함함으로써, 400 내지 800K의 중간온도 영역에서 열전 특성이 향상된 P형 열전 복합체를 제공할 수 있다.

- [0055] 일 예로, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 400 내지 800K에서 0.5 이상의 열전 성능지수(ZT)를 가질 수 있다. 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 상술한 모재 내에 나노크기의 전이금속 합금이 분산된 구조를 가지며 특정한 조성을 가짐에 의하여 종래의 P형 Co-Sb계 열전재료에 비하여 현저히 향상된 0.5 이상의 ZT 값을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 625K 에서 1.1 이상의 열전 성능지수(ZT)를 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 625K 에서 1.2 이상의 열전 성능지수(ZT)를 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 625K 에서 1.3 이상의 열전 성능지수(ZT)를 가질 수 있다.
- [0057] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에 있어, 상기 전이금속 합금은 다양한 형상 또는 결정구조를 가질 수 있다.
- [0058] 일 예로, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에서 전이금속 합금은 단결정(single crystal) 또는 다결정(polycrystalline)일 수 있다. 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체에서 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스와 전이금속 합금은 에피택셜 접합(epitaxial junction)을 형성할 수 있다. 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스와 전이금속 합금의 계면에서 에피택셜 접합을 형성함에 의하여 전자의 산란을 억제할 수 있다. 에피택셜 성장은 모재에서 전이금속 합금이 매트릭스와 동일한 결정축을 따라 동일한 결정구조로 성장하는 것을 의미한다.
- [0059] 다른 일 예로, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 벌크상(bulk)일 수 있다. 상기 벌크상 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 복합체 원료 분말(composite basematerial powder)의 가압 및 소결에 의하여 제조되는 가압소결물일 수 있다.
- [0060] 한편, 상기 벌크상 열전재료는 다양한 방법들에 의하여 가압소결되어 얻어질 수 있다. 예를 들어, Fe-Co-Sb계 열전 반도체 원료와 전이금속 합금 원료를 포함하는 혼합물을 소정 형상의 몰드에 가하고 고온, 예를 들어 약 300 내지 약 600 및 고압, 예를 들어 약 30 내지 약 300MPa에서 성형하는 핫 프레스 법에 의하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물에 고압의 조건에서 고전압 전류, 예를 들어 약 30 내지 약 300MPa의 압력조건에서 약 50 내지 약 500 A를 통전하여 짧은 시간에 재료를 소결하는 통전가압 소결법에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물에 가압 성형시 고온, 예를 들어 약 300 내지 약 700을 가하여 압출소결하여 가공하는 핫 포징법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0061] 상기 가압소결 방법들에 의해 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체는 이론밀도의 약 70 내지 약 100%에 달하는 밀도를 가질 수 있다. 상기 이론 밀도는 분자량을 원자부피로 나뉘어 계산되며, 격자상수로 평가될 수 있다. 예를 들어 약 95 내지 약 100%의 밀도를 갖게 되고, 그에 따라 보다 증가된 전기전도도를 나타낼 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명은 상술한 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체를 제조하는 방법을 포함한다.
- [0064] 즉, 본 발명에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법은 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료와 전이금속 합금 원료가 포함된 혼합물을 통전가압 소결하는 단계를 포함한다.
- [0065] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법을 더욱 상세히 설명한다.
- [0066] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법의 공정 순서도이다.
- [0067] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법은 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료와 전이금속 합금 원료를 마련하는 원료 준비 단계(S100), 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료와 전이금속 합금 원료를 혼합하는 원료 혼합 단계(S200), 및 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료와 전이금속 합금 원료가 혼합된 혼합물을 통전가압 소결하여 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체를 제조하는 통전가압 소결 단계(S300)을 포함할 수 있다.
- [0068] 상세하게, 상기 S100 단계 시, 상기 전이금속 합금 원료는 1가 내지 3가의 전이금속과, 원소주기율표 제15족에 속하는 원소 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0069] 이때, 상기 전이금속 합금 원료는 이 분야에서 통상적으로 사용되는 혼합법, 분쇄법, 열처리법 등을 이용하여 마련될 수 있다. 비한정적인 일 예를 들자면, 상기 혼합법은 습식혼합법, 건식혼합법 등을 들 수 있다. 또한, 비한정적인 일 예로서, 상기 혼합법은 습식분쇄법, 건식분쇄법 등을 들 수 있다. 또한, 비한정적인 일 예로서, 상기 열처리법은 상술한 핫 프레스법, 통전가압 소결법, 상압 소결법 등을 들 수 있다.

- [0070] 한편, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료는 Re, Fe, Co, 및 Sb를 포함할 수 있다. 상기 전이금속 합금 원료와 동일하게, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료는 이 분야에서 통상적으로 사용되는 혼합법, 분쇄법, 열처리법 등을 이용하여 마련될 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법에 있어, 상기 S200 단계는 상기 S100 단계에서 준비된 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료와 전이금속 합금 원료를 상술한 혼합법을 이용하여 혼합하는 단계일 수 있다.
- [0073] 이때, 상기 S200 단계시, 상기 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스 원료 1 몰에 대해 상기 전이금속 합금 원료는 0.001 내지 0.5 몰이 되도록 혼합할 수 있다. 이는 본 발명의 목적 달성에 좋다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체 제조방법에 있어, 상기 S300 단계는 상기 S200 단계에서 혼합된 혼합물을 400 내지 600 °C에서 통전가압 소결하여 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체를 제조하는 단계일 수 있다.
- [0076] 상세하게, 상기 S300 단계시, 상기 통전가압 소결은 400 내지 600 °C의 소결온도에서 40 내지 60 MPa로 가압하여 소결하는 것일 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체의 밀도를 증가시키고 결정립 성장을 억제시켜 미세결정립을 갖는 시료를 제조할 수 있다. 이는 밀도 및 경도 등의 우수한 기계적 특성을 가질 수 있는 동시에, 포논산란에 의한 열전도도 감소로 열전성능을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 이하 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 하기의 실시예를 들어 상세하게 설명하겠으나, 본 발명이 다음 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 제조예 1
- [0081] **Zn₄Sb₃ 제조**
- [0082] Zn₄Sb₃ 조성이 되도록 Zn(순도 99.999%) 2.0866 g와 Sb(순도 99.999%) 2.9133 g를 혼합하였다. 혼합된 혼합물을 진공 분위기에서 800 °C에서 8 시간 열처리하여 Zn₄Sb₃ 분말을 제조하였다. 열처리한 분말은 위성 볼밀 장치(Planetary mill)를 이용하여 1시간 동안 밀링(milling)한 후, 상기 분말을 직경 10 mm의 원통형 몰드에 장입한 후 상부와 하부에 각각 펀치 2개를 이용하여 고정시켜 10 MPa로 압분하면서, 이와 동시에 10⁻³ Torr의 진공분위기에서 승온속도 100 °C/min로 하여 480 °C까지 가열하였다. 이후, 480 °C로 가열된 혼합물에 50 MPa의 압력으로 가압하고 직류 펄스를 인가하여 Zn₄Sb₃ 소결체를 제조하였다.
- [0083] 이후, Zn₄Sb₃ 소결체를 진공분위기에서 300 °C에서 2시간 어닐링하였다. 어닐링된 Zn₄Sb₃ 소결체는 1시간 동안 밀링(milling)하여 Zn₄Sb₃ 분말을 제조하였다.
- [0085] 제조예 2
- [0086] **Ce_{0.9}Fe₃CoSb₁₂ 제조**
- [0087] Ce_{0.9}Fe₃CoSb₁₂ 조성이 되도록 Ce(순도: 99.9%) 0.3476 g, Fe(순도: 99.99%) 0.4618 g, Co(순도: 99.95%) 0.1624 g, 및 Sb(순도: 99.999%) 4.0280 g를 혼합하였다. 혼합된 혼합물을 박스로의 진공분위기에서 1100 °C에서 16 시간 열처리하였다. 상기 열처리가 끝난 직후, 급속냉각(R.S.P)을 실시하였고, 수득된 Ce_{0.9}Fe₃CoSb₁₂ 분말을 유발 분쇄하여 Ce_{0.9}Fe₃CoSb₁₂ 제조하였다.

- [0089] 실시예 1
- [0090] 제조예 1에서 제조된 Zn_4Sb_3 -분말 0.1670 g과 제조예 2에서 제조된 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 분말 4.833 g을 에탄올에서 습식 혼합하였다. 이때, 상기 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 분말 1 몰에 대해 상기 Zn_4Sb_3 분말 0.1 몰이 되도록 혼합하였다.
- [0091] 습식 혼합된 혼합물을 60 °C 에서 진공 건조하였다.
- [0092] 이후, 건조된 혼합물은 직경 10 mm의 원통형 몰드에 장입한 후 상부와 하부에 각각 펀치 2개를 이용하여 고정시켜 10 MPa로 압분하면서, 이와 동시에 10^{-3} Torr의 진공분위기에서 승온속도 100 /min로 하여 480 °C까지 가열하였다. 이후, 480 °C로 가열된 혼합물에 45 MPa의 압력으로 가압하고 직류 펄스를 인가하여 $(\text{Zn}_4\text{Sb}_3)_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 소결체를 제조하였다.
- [0094] 실시예 2
- [0095] $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 1 몰에 대해 상기 Zn_4Sb_3 0.2 몰이 되도록 제조예 1에서 제조된 Zn_4Sb_3 -분말 0.3233 g과 제조예 2에서 제조된 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 분말 4.6767 g을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0097] 실시예 3
- [0098] $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 1 몰에 대해 상기 Zn_4Sb_3 0.3 몰이 되도록 제조예 1에서 제조된 Zn_4Sb_3 -분말 0.4698 g과 제조예 2에서 제조된 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 분말 4.5302 g을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0100] 비교예 1
- [0101] 제조예 2에서 제조된 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 분말 5 g을 직경 10mm의 원통형 몰드에 장입한 후 상부와 하부에 각각 펀치 2개를 이용하여 고정시켜 10MPa로 압분하면서, 이와 동시에 10^{-3} Torr의 진공분위기에서 승온속도 100 /min로 하여 480 °C까지 가열하였다. 이후, 480 °C로 가열된 혼합물에 45 MPa의 압력으로 가압하고 직류 펄스를 인가하여 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 소결체를 제조하였다.
- [0103] 도 2는 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 실시예 1 내지 3 모두에서 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 소결체 피크가 확인되었다. 또한, Zn_4Sb_3 의 피크는 27 내지 30 ° 부근에서 확인되었다.
- [0105] 도 3은 상기 실시예 1에서 제조된 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체의 SEM 파단면 사진이다. 또한, 도 3의 상단에 (i)로 도시된 사진은 상기 SEM 파단면 사진의 영역에서 Zn 성분을 빨간색 점으로 표시한 SEM 사진이다. 도 3의 Zn 성분은 SEM 장치에 부착된 EDS 장비로 검출하였다. 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 전이금속 합금인 Zn_4Sb_3 는 입자상으로 형성되는 것을 알 수 있다. 또한 상기 Zn_4Sb_3 는 Re-Fe-Co-Sb계 매트릭스의 입계에 형성된 것을 알 수 있다. 이때, 상기 Zn_4Sb_3 의 평균 입경은 약 100 nm 이하인 것을 확인하였다.
- [0107] 실시예 1 내지 3에서 제조된 Re-Fe-Co-Sb계 열전 복합체와 비교예 1에서 제조된 Ce-Fe-Co-Sb계 소결체를 ULVAC-RIKO사 ZEM-3를 이용하여 전기전도도와 제백계수를 동시에 측정하였으며, 열전도도는 ULVAC TC-9000H(Laser Flash법)으로 측정된 열확산율(Thermal Diffusivity)로부터 계산하였다.
- [0108] 하기 표 1에 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1의 열전 성능지수(ZT)를 수록하였다. 열전 성능 지수(ZT)는 위에서 계산된 제백 계수, 전기전도도, 및 열전도도를 하기 수학적 1에 대입하여 계산하였다.

[0109] [수학식 1]

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

[0110]

[0111] 상기 수학식 1에서, S는 제벡 계수(1당 온도차로 인하여 발생하는 열기전력(thermoelectric power)을 의미한다), σ 는 전기전도도, T는 절대온도, κ 는 열전도도이다.

표 1

	측정 온도 (K)	열전 성능지수 (ZT)
실시예 1	425	0.6
	625	1.3
	725	1.5
실시예 2	425	0.8
	625	1.5
	725	1.6
실시예 3	425	0.7
	625	1.4
	725	1.45
비교예 1	425	0.35
	625	0.9
	725	1.2

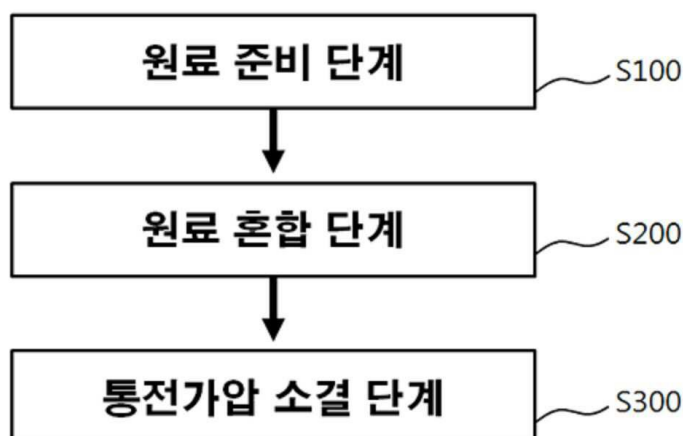
[0112]

[0113] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

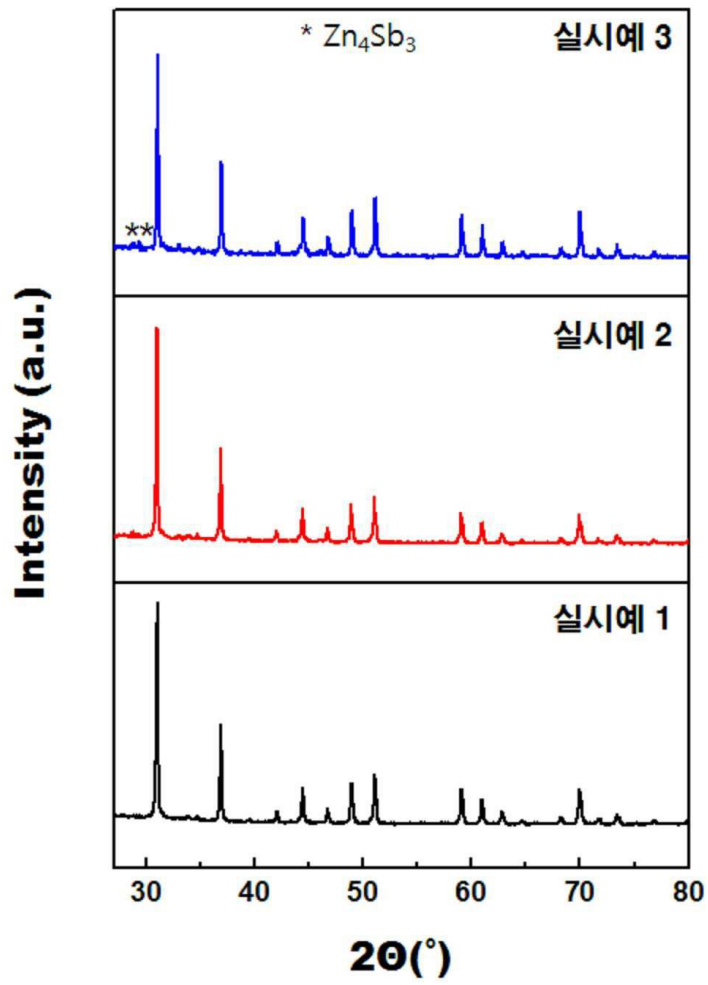
[0114] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

