



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월05일
(11) 등록번호 10-2429486
(24) 등록일자 2022년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/02 (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01) H01L 35/18 (2006.01)
H01L 35/24 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 35/14 (2013.01)
H01L 35/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0171732

(22) 출원일자 2016년12월15일

심사청구일자 2020년12월02일

(65) 공개번호 10-2018-0069495

(43) 공개일자 2018년06월25일

(56) 선행기술조사문헌

JP2015056491 A*

KR1020130084120 A*

KR1020160056991 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김병욱

경기도 성남시 분당구 양현로 220 이매촌삼환아파트 1109-101

이중국

경기도 수원시 영통구 봉영로 1526 살구골7단지아파트 717동 1201호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 11 항

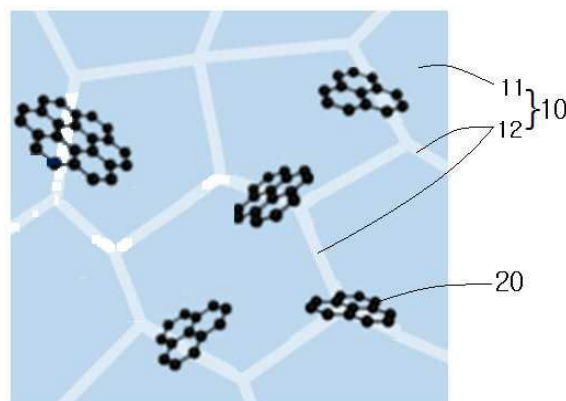
심사관 : 이양근

(54) 발명의 명칭 열전재료 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 열전재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 열전재료는 열전성능이 우수하고 기계적 특성(특히, 파괴인성)이 높기 때문에 이를 열전모듈에 적용할 경우, 성능 및 효율이 우수하면서도 장수명을 가지는 열전모듈을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 35/16 (2013.01)

H01L 35/18 (2013.01)

H01L 35/24 (2013.01)

H01L 35/34 (2021.01)

(72) 발명자

이한샘

서울특별시 금천구 한대로 62 한신아파트 8동 1305호

여인웅

경기도 수원시 장안구 금당로39번길 33 조원주공뉴타운아파트 101동 1201호

곽진우

경상북도 경산시 대학로9길 8 현대산업개발 108동 1306호

이우영

서울특별시 마포구 월드컵북로30길 9-22 성산월드타운대림아파트 108-1905

김관식

경기도 용인시 기흥구 신갈로 102 한신이매진아파트 103-1003

이휘중

서울특별시 서대문구 수색로 100, 210동 1504호

명세서

청구범위

청구항 1

제1 원소와 제2 원소를 포함하는 결정립으로 이루어진 결정조직; 및
상기 결정조직 내의 계면에 존재하는 평면형 물질을 포함하고,
상기 평면형 물질은 환원된 그래핀 옥사이드이며,
상기 평면형 물질의 두께가 1 내지 20 nm이고,
상기 평면형 물질의 애스펙트 비(aspect ratio)가 10 내지 5,000인 것인 열전재료.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 제1 원소가 Mg, Bi, Co, Pb, Si, Zn, Al 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 열전재료.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 제2 원소가 Si, Te, Se, Sb 및 Ge로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 열전재료.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 결정립의 평균 직경이 100 내지 5,000 nm인 것인 열전재료.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 1에 있어서,
상기 평면형 물질의 함량이 열전재료 100 부피%를 기준으로 0.1 내지 10 부피%인 것인 열전재료.

청구항 10

- 제1 원소 분말과 제2 원소 분말을 혼합하여 혼합분말을 얻는 단계;
- 상기 혼합분말과 평면형 물질을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및
- 상기 혼합물을 소결하는 단계를 포함하는 열전재료의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 b) 단계에서 상기 혼합분말과 상기 평면형 물질의 혼합 시 유기용매가 첨가되는 것인 열전재료의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 유기용매가 에탄올, 아세톤 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 열전재료의 제조방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 c) 단계에서 상기 혼합물을 30 내지 90 MPa의 압력 하에 600 내지 900 °C의 온도에서 3분 내지 1시간 동안 소결하는 것인 열전재료의 제조방법.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 4 및 청구항 9 중 어느 한 항의 열전재료를 포함하는 열전소자.

청구항 15

상부 절연기관;

상기 상부 절연기관에 대향하는 하부 절연기관;

상기 상부 절연기관에 형성되는 상부 전극;

상기 하부 절연기관에 형성되는 하부 전극; 및

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극과 각각 접촉하는 청구항 14의 열전소자를 포함하는 열전모듈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기계적 특성(예를 들어, 파괴인성)이 향상된 열전재료 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열전기술은 열에너지를 전기에너지로, 또는 전기에너지를 열에너지로 고체 상태에서 직접 변환하는 기술로서, 열에너지를 전기에너지로 변환하는 열전발전과 전기에너지를 열에너지로 변환하는 열전냉각 분야에 응용되고 있다. 상기 열전발전 및 열전냉각을 위해 사용되는 열전재료는 열전성능이 우수할수록 이를 이용하여 제조된 열전 모듈의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0003] 상기 열전성능을 결정하는 열전재료의 물성으로는 열기전력(V), 제백 계수(S), 펠티어 계수(π), 톰슨 계수(τ), 네른스트 계수(Q), 에딩스하우젠 계수(P), 전기전도도(σ), 출력 인자(PF), 성능 지수(Z), 무차원성능지수($ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$ (T: 절대온도)), 열전도도(κ), 로렌츠수(L), 전기 저항율(ρ) 등을 들 수 있다. 이들 중 무차원 성능지수(ZT)는 열전 변환 에너지 효율을 결정하는 중요한 물성으로서, 성능 지수($Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$)의 값이 큰 열전재료를 사용하여 열전모듈을 제조함으로써, 발전 및 냉각의 효율을 높일 수 있게 된다. 즉, 열전재료는 제백 계수와 전기전도도가 높을수록 그리고 열전도도가 낮을수록 우수한 열전성능을 가지게 된다.

[0004] 현재 상용화된 열전재료는 사용 온도 별로 상온용으로 Bi-Te계, 중온용으로 Pb-Te계, Mg-Si계, 고온용으로 Fe-Si계 등으로 구분된다. 그런데 이러한 열전재료는 대부분 금속 분말을 소결하여 제조하기 때문에 기계적 특성이 높은 열전재료를 얻는데 한계가 있다. 특히, Mg-Si계 열전재료는 다른 열전재료에 비해 파괴인성(Fracture Toughness)이 낮기 때문에 열전모듈의 반복적인 사용과정에서 가해지는 충격을 견디지 못하고 부서져 버려 열전

모듈의 수명이 저하되는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2013-0036638호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 열전능력이 우수하면서도 파괴인성이 향상된 열전재료를 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 상기 열전재료의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또, 본 발명은 상기 열전재료를 포함하는 열전소자를 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 열전소자를 포함하는 열전모듈을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 제1 원소와 제2 원소를 포함하는 결정립으로 이루어진 결정조직; 및 상기 결정조직 내의 계면에 존재하는 평면형 물질을 포함하는 열전재료를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은, a) 제1 원소 분말과 제2 원소 분말을 혼합하여 혼합분말을 얻는 단계; b) 상기 혼합분말과 평면형 물질을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및 c) 상기 혼합물을 소결하는 단계를 포함하는 열전재료의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또, 본 발명은, 상기 열전재료를 포함하는 열전소자를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은, 상부 절연기관; 상기 상부 절연기관에 대향하는 하부 절연기관; 상기 상부 절연기관에 형성되는 상부 전극; 상기 하부 절연기관에 형성되는 하부 전극; 및 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극과 각각 접촉하는 상기 열전소자를 포함하는 열전모듈을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 열전재료는 크랙(crack)의 주요 발생지인 결정조직 내의 계면에 크랙(crack)의 진행을 차단할 수 있는 전도성 평면형 물질이 존재하기 때문에 열전도도가 낮고, 전기전도도와 파괴인성이 높다. 따라서 본 발명의 열전재료를 이용하여 열전모듈을 제조할 경우, 성능 및 효율이 우수하면서도 장수명을 가지는 열전모듈을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 열전재료의 조직구조를 설명하기 위한 참고도이다.

도 2는 본 발명의 열전모듈을 설명하기 위한 사시도이다.

도 3 내지 도 5는 본 발명의 실험에 1 내지 3을 설명하기 위한 참고도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하 본 발명을 설명한다.

[0018] 일반적으로 열전재료는 원료 분말을 소결하여 제조하기 때문에 원료 분말의 결합(성장)에 의해 형성된 결정립(grain)을 포함하는 결정조직을 가질 수 있다. 이때, 상기 결정조직은 복수의 결정립을 포함하며, 복수의 결정립 간에는 경계면(grain boundary)이 존재하게 된다. 이러한 결정조직을 갖는 열전재료에 반복적인 충격이 가해지면 상대적으로 결합력이 약한 결정립 간의 경계면에 크랙(crack)이 발생하며, 이는 열전재료의 파괴인성을 저하시키는 요인으로 작용하게 된다.

- [0019] 이에 따라 본 발명은 열전재료의 파괴인성을 높이고자 크랙의 주요 발생지인 결정조직 내의 계면에 평면형 물질을 도입한 것으로, 이에 대해 도면을 참조하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0021] **1. 열전재료**
- [0022] 도 1을 참조하면, 본 발명의 열전재료는 결정조직(10)과 평면형 물질(20)을 포함한다.
- [0023] 본 발명의 열전재료에 포함되는 결정조직(10)은 제1 원소와 제2 원소를 포함하는 결정립(grain)(11)로 이루어진다. 즉, 본 발명의 결정조직(10)은 복수의 결정립(11)이 서로 결합된 것이며, 상기 결정립(11)에는 제1 원소와 제2 원소가 함유되어 있다. 이러한 결정립(11)의 크기는 특별히 한정되지 않으나, 평균 직경(장경)이 100 내지 5,000 nm인 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 제1 원소는 특별히 한정되지 않으나, Mg, Bi, Co, Pb, Zn, Si, Al 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Mg일 수 있다. 또한 상기 제2 원소도 특별히 한정되지 않으나, Si, Te, Se, Sb 및 Ge로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Si일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 열전재료에 포함되는 평면형 물질(20)은 결정조직(10) 내의 계면(interface)(즉, 결정립(11) 간의 경계면(grain boundary))(12)에 존재한다. 이때, 평면형 물질(20)은 결정조직(10) 내의 계면(12)과 더불어 결정조직(10) 내부에 결합된 상태로 존재할 수도 있다.
- [0026] 이러한 평면형 물질(20)이 크랙의 주요 발생지인 결정조직(10) 내의 계면(12)에 존재할 경우, 선형의 크랙이 발생하더라도 평면형상으로 인해 크랙의 진행을 효율적으로 차단할 수 있으며, 이로 인해 본 발명은 파괴인성이 향상된 열전재료를 제공할 수 있다.
- [0027] 또한, 결정립(11)의 조성과 다른 조성을 갖는 평면형 물질(20)이 결정조직(10) 내의 계면(12)에 존재할 경우, 포논 산란(phonon scattering)의 발생 빈도가 높아지며 이는 열전재료의 전체 열저항을 높이는 작용을 하게 되어 본 발명은 열전도도가 낮은 열전재료를 제공할 수 있다.
- [0028] 이러한 평면형 물질(20)의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 20 nm인 것이 바람직하다. 또한, 평면형 물질(20)의 가로와 세로의 길이도 특별히 한정되지 않으나, 각각 150 내지 1,000 nm인 것이 바람직하다. 상기 두께 범위와 상기 가로 및 세로의 길이 범위에 따라 상기 평면형 물질(20)의 애스펙트 비(aspect ratio)는 10 내지 5,000일 수 있다. 구체적으로 본 발명에서 평면형 물질(20)의 애스펙트 비(L/t)는 '(평면형 물질(20)의 가로 길이 및 세로 길이의 평균값(평균길이, L))/평면형 물질(20)의 두께(t)'로 산출된 것일 수 있다.
- [0029] 이와 같이 평면형 물질(20)의 두께, 가로 및 세로의 길이가 상기 범위로 특정될 경우, 평면형 물질(20)과 결정립(11)의 크기가 유사(comparable)해져 평면형 물질(20)이 결정립(11) 간의 경계면(즉, 결정조직(10) 내의 계면(12))에 안정적으로 위치할 수 있고, 크랙의 진행을 차단하는 효과를 보다 높일 수 있다. 만일, 평면형 물질(20)의 크기가 결정립(11)의 크기보다 너무 작으면 평면형 물질(20)이 계면(12)에 위치하더라도 크랙의 진행을 차단하기 어려울 수 있고, 결정립(11)의 크기보다 너무 크면 평면형 물질(20)이 계면(12)에 위치하기 어려울 수 있다.
- [0030] 여기서 결정립(11)의 직경(d) 대 평면형 물질(20)의 가로 길이와 세로 길이의 평균값(L)의 비율(L/d)은 특별히 한정되지 않으나, 0.03 내지 0.5일 수 있다. 또한 결정립(11)의 직경(d) 대 평면형 물질(20)의 두께(t)의 비율(t/d)도 특별히 한정되지 않으나, 0.0002 내지 0.03일 수 있다.
- [0031] 상기 평면형 물질(20)의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 열전재료 100 부피%를 기준으로 0.1 내지 10 부피%인 것이 바람직하다. 상기 평면형 물질(20)의 함량이 0.1 부피% 미만일 경우에는 열전재료의 파괴인성 향상 효과를 얻기 어려울 수 있고, 10 부피%를 초과할 경우에는 열전재료의 열전성능이 저하될 수 있다.
- [0032] 이러한 본 발명의 열전재료는 상기 제1 원소 및 상기 제2 원소와 더불어 Bi, Sb, As, P, Te, Se, Ge 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 도핑제가 결정립(11)에 더 함유되어 있을 수 있다.
- [0033] 본 발명의 열전재료는 Bi-Te계, Pb-Te계, Co-Sb계, Mg-Si계, Mn-Si계, Fe-Si계 등의 열전재료일 수 있으며, 그 중에서도 파괴인성의 향상이 보다 요구되는 Mg-Si계일 수 있다.
- [0035] **2. 열전재료의 제조방법**
- [0036] 본 발명은 상술한 열전재료의 제조방법을 제공하는데, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0038] a) 혼합분말 제조

- [0039] 제1 원소 분말과 제2 원소 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조한다. 상기 제1 원소 분말은 특별히 한정되지 않으나, Mg, Bi, Co, Pb, Zn, Si, Al 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소(또는 금속, 준금속)로 이루어진 분말일 수 있고, 상기 제2 원소 분말은 Si, Te, Se, Sb, 및 Ge로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소(또는 금속, 준금속)로 이루어진 분말일 수 있다.
- [0040] 상기 제1 원소 분말과 상기 제2 원소 분말의 혼합은 당 업계에 공지되어 있는 방법으로 혼합할 수 있다. 구체적으로는 볼밀(ball milling)을 거쳐 50 μm 이하의 입경을 갖는 혼합분말을 제조할 수 있다.
- [0042] b) 혼합물 제조
- [0043] 상기 혼합분말과 평면형 물질을 혼합하여 혼합물을 제조한다. 상기 평면형 물질에 대한 설명은 상기 '1. 열전재료'에서 설명한 바와 동일하므로 생략한다.
- [0044] 상기 평면형 물질의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 열전재료의 물성을 고려할 때, 열전재료 100 부피%를 기준으로, 0.1 내지 10 부피%인 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 혼합분말과 상기 평면형 물질의 혼합은 건식 하에 이루어질 수 있으나, 유기 용매를 첨가하여 습식 하에 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 유기 용매를 첨가함에 따라 평면형 물질의 산화 및 오염을 방지할 수 있고, 혼합분말과 평면형 물질의 분산성을 높일 수 있다. 상기 유기 용매는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 에탄올, 아세톤, 톨루엔, 또는 이들의 혼합 용매일 수 있다.
- [0047] c) 소결
- [0048] 상기 혼합물을 몰드에 투입하고 소결하여 본 발명의 열전재료를 제조한다. 상기 혼합물을 소결하는 방법은 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 핫프레스(hot press), 또는 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering) 등을 들 수 있다. 또한 소결하는 조건은 특별히 한정되지 않으나, 열전재료의 밀도를 고려할 때, 600 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3분 내지 1시간 동안 30 내지 90 MPa 압력 하에 소결할 수 있다.
- [0050] **3. 열전소자**
- [0051] 본 발명은 상기 열전재료를 포함하는 열전소자를 제공한다. 구체적으로, 본 발명은 상술한 열전재료를 절단 및/또는 가공하는 과정 등을 거쳐 소정의 형상(예를 들어, 직육면체)으로 제조된 열전소자를 제공한다.
- [0052] 상기 열전소자는 p형 열전소자 또는 n형 열전소자일 수 있다.
- [0053] 이러한 열전소자는 전극과 결합되어 모듈화됨에 따라 전류 인가에 의해 냉각 효과를 나타낼 수 있는 열전냉각 시스템, 또는 온도차에 의해 발전 효과를 나타낼 수 있는 열전발전 시스템에 적용될 수 있다.
- [0055] **4. 열전모듈**
- [0056] 본 발명은 상기 열전소자를 포함하는 열전모듈을 제공하는데, 이에 대해 도 2를 참조하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0057] 본 발명의 열전모듈은, 상부 절연기관(100), 하부 절연기관(200), 상부 전극(300), 하부 전극(400) 및 열전소자(500)를 포함한다.
- [0058] 본 발명의 열전모듈에 포함되는 상부 절연기관(100) 및 상기 상부 절연기관(100)과 소정 간격으로 이격되어 대향하는 하부 절연기관(200)은 전극(300, 400)이 형성되는 곳으로, 이들 절연기관(100, 200)을 이루는 물질은 특별히 한정되지 않으나, 갈륨비소(GaAs), 사파이어, 실리콘, 파이어렉스, 석영 등을 들 수 있다.
- [0059] 본 발명의 열전모듈에 포함되는 상부 전극(300)과 하부 전극(400)은 상부 절연기관(100)과 하부 절연기관(200)에 각각 패터닝하는 과정을 거쳐 형성될 수 있다. 여기서 패터닝하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 리프트 오프, 증착, 포토리소그래피 등을 들 수 있다. 이러한 상부 전극(300)과 하부 전극(400)을 이루는 물질은 특별히 한정되지 않으나, 알루미늄, 니켈, 금, 티타늄 등을 들 수 있다.
- [0060] 본 발명의 열전모듈에 포함되는 열전소자(500)는 상술한 열전재료로 이루어지는 것으로, 상부 전극(300) 및 하부 전극(400)과 각각 상호 접촉하는 p형 열전소자(501)와 n형 열전소자(502)로 나누어질 수 있다.
- [0061] 이러한 본 발명의 열전모듈은 열전성능이 우수하고 파괴인성이 높은 열전재료로 이루어진 열전소자(500)를 포함하기 때문에 성능 및 효율이 우수하면서도 장수명을 나타낼 수 있다. 특히, 본 발명의 열전모듈은 내구성이 우수하기 때문에 차량 부품(예를 들어, 엔진)으로 유용하게 사용될 수 있다.

- [0063] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0065] **[실시예 1]**
- [0066] Mg 분말(제1 원소 분말) 58.44 g, Si 분말(제2 원소 분말) 32.76 g, Bi 분말 7.50 g, Al 분말 1.30 g이 혼합된 원료 분말을 진공 하에 열처리하였다. 이때, Al은 Mg-site에, Bi은 Si-site에 각각 도핑이 되고 도핑된 Mg와 도핑된 Si가 Mg_2Si 상(phase)을 형성하도록 열처리하였다. 상기 열처리된 원료 분말을 5분 동안 볼밀(SPEX, 8000 D)하여 $50\ \mu m$ 이하의 입경을 갖는 100 g의 $Mg_{1.96}Al_{0.04}Si_{0.97}Bi_{0.03}$ 조성의 혼합분말을 제조하였다.
- [0067] 다음, 제조된 혼합분말에 그래핀 옥사이드(두께: 1 내지 20 nm, 애스펙트 비: 10 내지 5,000)가, 최종 제조된 열전재료 총 부피 중 1 부피%를 차지하도록 그래핀 옥사이드를 혼합하여 혼합물을 제조하였다.
- [0068] 그 다음, 제조된 혼합물을 몰드에 투입하고 방전 플라즈마 소결하여 열전재료를 제조하였다. 상기 방전 플라즈마 소결은 진공 하에 이루어졌으며, 소결 온도는 약 $750\ ^\circ C$ 로, 소결 압력은 40 MPa로, 소결 시간은 5 분으로 하였다.
- [0070] **[실시예 2]**
- [0071] 그래핀 옥사이드가, 최종 제조된 열전재료 총 부피 중 3 부피%를 차지하도록 그래핀 옥사이드를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 열전재료를 제조하였다.
- [0073] **[실시예 3]**
- [0074] 그래핀 옥사이드 대신에 환원된 그래핀 옥사이드(두께: 1 내지 20 nm, 애스펙트 비: 10 내지 5,000)를 적용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 과정을 거쳐 열전재료를 제조하였다.
- [0076] **[실시예 4]**
- [0077] Mg 분말 58.44 g(제1 원소 분말)과 Si 분말(제2 원소 분말) 32.76 g, Bi 분말 7.50 g, Al 분말 1.30 g이 혼합된 원료 분말을 진공 하에 열처리하였다. 이때, Al은 Mg-site에, Bi은 Si-site에 각각 도핑이 되고 도핑된 Mg와 도핑된 Si이 Mg_2Si 상(phase)을 형성하도록 열처리하였다. 상기 열처리된 원료 분말을 5분 동안 볼밀(SPEX, 8000 D)하여 $50\ \mu m$ 이하의 입경을 갖는 100 g의 $Mg_{1.96}Al_{0.04}Si_{0.97}Bi_{0.03}$ 조성의 혼합분말을 제조하였다.
- [0078] 다음, 제조된 혼합분말에 그래핀 옥사이드(두께: 1 내지 20 nm, 애스펙트 비: 10 내지 5,000)가 최종 제조된 열전재료 총 부피 중 3 부피%를 차지하도록 그래핀 옥사이드를 혼합하고, 에탄올을 첨가하여 슬러리 상태의 혼합물을 제조하였다.
- [0079] 그 다음, 제조된 혼합물을 몰드에 투입하고 방전 플라즈마 소결하여 열전재료를 제조하였다. 상기 방전 플라즈마 소결은 진공 하에 이루어졌으며, 소결 온도는 약 $750\ ^\circ C$ 로, 소결 압력은 40 MPa로, 소결 시간은 5 분으로 하였다.
- [0081] **[실시예 5]**
- [0082] 그래핀 옥사이드 대신에 환원된 그래핀 옥사이드(두께: 1 내지 20 nm, 애스펙트 비: 10 내지 5,000)를 적용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 과정을 거쳐 열전재료를 제조하였다.
- [0084] **[비교예 1]**
- [0085] Mg 분말(제1 원소 분말) 58.44 g과 Si 분말(제2 원소 분말) 32.76 g, Bi 분말 7.50 g, Al 분말 1.30 g이 혼합된 원료 분말을 진공 하에 열처리하였다. 이때, Al은 Mg-site에, Bi은 Si-site에 각각 도핑이 되고 도핑된 Mg와 도핑된 Si이 Mg_2Si 상(phase)을 형성하도록 열처리하였다. 상기 열처리된 원료 분말을 5분 동안 볼밀(SPEX, 8000 D)하여 $50\ \mu m$ 이하의 입경을 갖는 100 g의 $Mg_{1.96}Al_{0.04}Si_{0.97}Bi_{0.03}$ 조성의 혼합분말을 제조하였다.
- [0086] 다음, 제조된 혼합분말을 몰드에 투입하고 방전 플라즈마 소결하여 열전재료를 제조하였다. 상기 방전 플라즈마 소결은 진공 하에 이루어졌으며, 소결 온도는 약 $750\ ^\circ C$ 로, 소결 압력은 40 MPa로, 소결 시간은 5 분으로 하였다.
- [0088] **[실험예 1] 열전성능 평가**

[0089] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 각각 제조된 열전재료의 물성을 하기와 같은 방법으로 평가하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0090] 1. 전기전도도: four point method로 측정하였다.

[0091] 2. 제벡계수: Ulvac ZEM-3 장비를 이용하여 측정하였다.

[0092] 3. 열전도도: LFA(Laser Flash Analysis)로 측정하였다.

[0093] 4. 무차원성능지수(ZT): 하기 수학적 식 1을 적용하여 계산하였다.

[0094] [수학적 식 1]

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

[0096] (S: 제벡 계수, σ : 전기전도도, κ : 열전도도, T: 절대온도)

[0098] 도 3을 참조하면, 본 발명의 열전재료에 해당하는 실시예 1 내지 5는 비교예 1과 비교할 때, 열전성능이 동등 이상으로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0100] [실험예 2] 파괴인성(K_c) 평가

[0101] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 각각 제조된 열전재료에 피라미드형의 인텐터를 2.942 N의 힘으로 가압하여 열전재료에 크랙(crack)을 발생시켰다. 이후, 하기 수학적 식 2를 근거로 하여 파괴인성을 평가하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0102] [수학적 식 2]

$$K_c = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} \times \frac{P}{c^{1.5}}$$

[0103]

[0104] P: applied load

[0105] E: Young's modulus

[0106] H: Vickers hardness

[0107] c: radial crack length

[0108] α : calibration constant

[0110] 도 4를 참조하면, 본 발명의 열전재료에 해당하는 실시예 1 내지 5는 비교예 1에 비해 파괴인성이 향상된 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 5의 경우 비교예 1에 비해 파괴인성이 2 배 이상 향상된 것을 알 수 있다.

[0112] [실험예 3] 평면형 물질의 확인

[0113] 파괴인성 평가가 적용된 실시예 5의 열전재료의 표면을 주사전자현미경으로 확인하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0114] 도 5를 참조하면, 크랙의 경로에 평면형 물질인 환원된 그래핀 옥사이드가 위치하고 있는 것을 확인할 수 있다. 통상 크랙은 결정조직 내의 계면(결정립과 결정립 사이)을 따라 발생하는 것으로, 크랙의 경로에 환원된 그래핀 옥사이드가 위치하고 있다는 것은 본 발명의 평면형 물질이 결정조직 내의 계면에 위치하고 있다는 것을 뒷받침하는 것이다.

부호의 설명

[0115] 10: 결정조직

11: 결정립

12: 계면

20: 평면형 물질

100: 상부 절연기관

200: 하부 절연기관

300: 상부 전극

400: 하부 전극

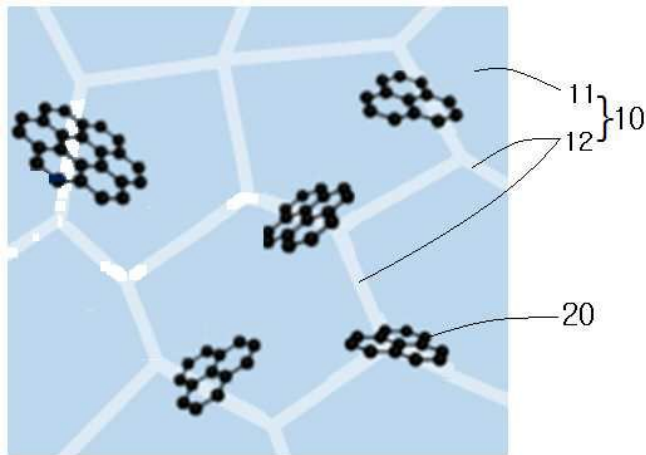
500: 열전소자

501: p형 열전소자

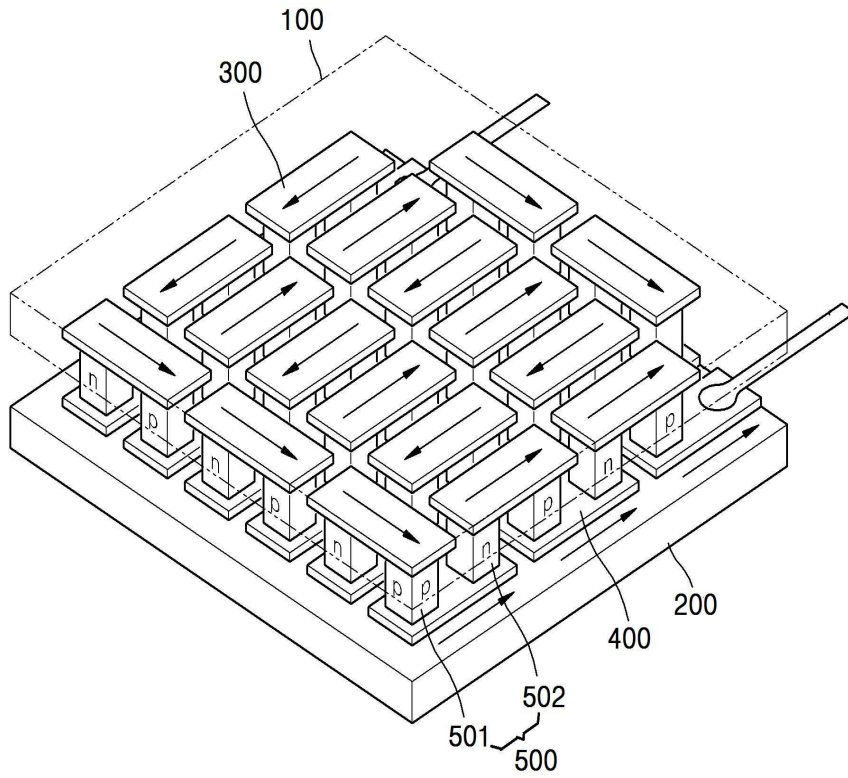
502: n형 열전소자

도면

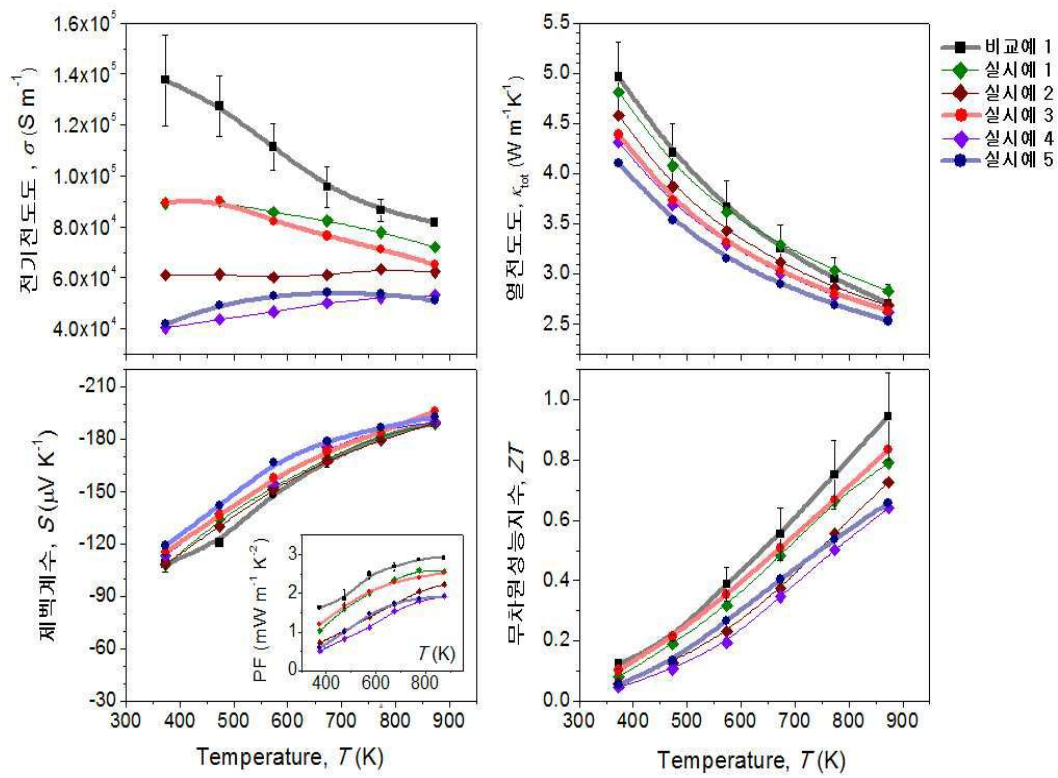
도면1



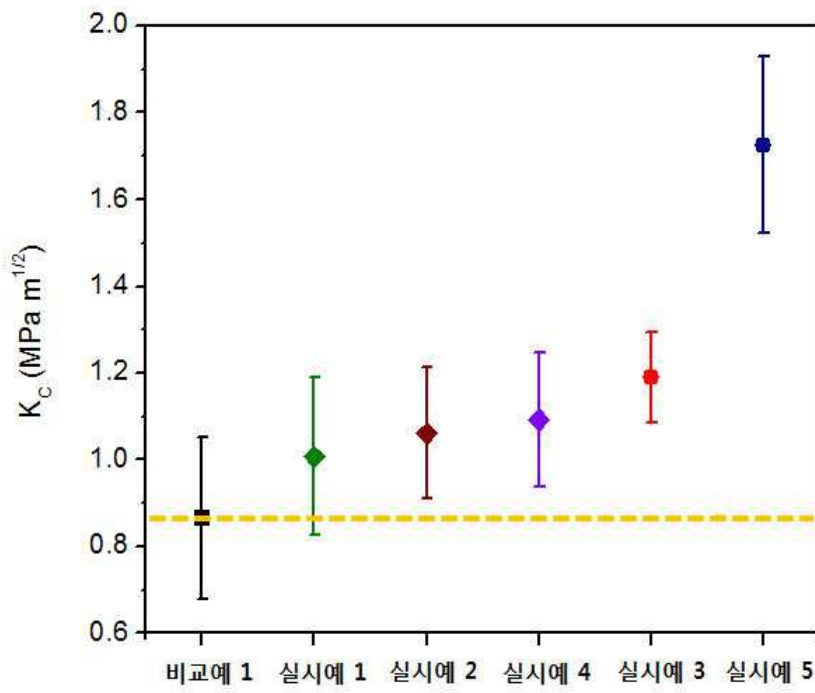
도면2



도면3



도면4



도면5

