



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월16일
 (11) 등록번호 10-1451302
 (24) 등록일자 2014년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0091694
 (22) 출원일자 2012년08월22일
 심사청구일자 2013년07월19일
 (65) 공개번호 10-2014-0025709
 (43) 공개일자 2014년03월05일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120070740 A*
 Effects of Te nanowire microstructure and Bi³⁺ reduction rate on Bi₂Te₃ nanotubes, Journal of Applied Physics, 2010, Vol. 108, pages102808 (5).*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 박병기
 대전 유성구 어은로 57, 106동 302호 (어은동, 한빛아파트)
 김빈
 대전 유성구 신성남로95번길 8, 402호 (신성동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 정명주

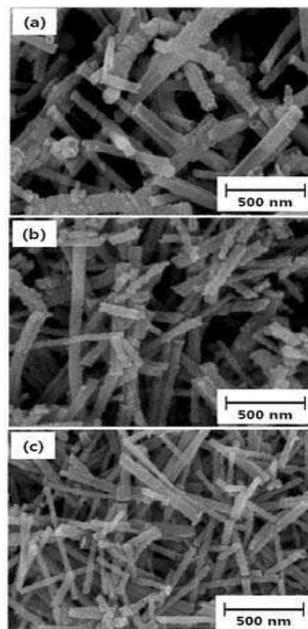
(54) 발명의 명칭 **비스무트 텔루라이드 나노튜브의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 큰 종횡비를 가지는 비스무트 텔루라이드 나노튜브**

(57) 요약

본 발명은 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 열전특성이 향상된 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브를 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO), 제 3 인산소다(Na₃PO₄ · 12H₂O), 소듐도데실벤젠설퍼네이트(sodium dodecyl-

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



benzene-sulfonate, SDBS) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl-trimethyl-ammonium-bromide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종과 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌다이아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종으로 이루어진 캡핑제(capping agent)를 포함하는 용매에 산화텔루륨(TeO_2)을 용해하고 환원제를 첨가하여 텔루륨 나노와이어를 제조하는 단계(단계 1); 비스무트 전구체 용액을 상기 단계 1의 텔루륨 나노와이어와 혼합하고 환원제를 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2의 혼합용액을 열처리하여 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법을 제공한다.

(72) 발명자

이재락

대전 유성구 대덕대로541번길 68, 101동 204호 (도룡동, 현대아파트)

윤상준

대전 서구 청사서로 41, 105동 1101호 (월평동, 백합아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	K0006005
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	부품소재기술개발사업
연구과제명	저차원 구조의 Bi_2Te_3 계 열전나노필러 합성기술개발(4차)
기 여 율	1/1
주관기관	한국과학기술연구원
연구기간	2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO), 제 3 인산소다($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 소듐도데실벤젠설퍼네이트(sodium dodecyl-benzene-sulfonate, SDBS) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl-trimethyl-ammonium-bromide)로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종과 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌다이아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종을 중량 % 비로서 98:2 ~ 94:6 으로 혼합한 캡핑제(capping agent)를 포함하는 용매에 산화텔루륨(TeO_2)을 용해하고 환원제를 첨가하여 텔루륨 나노와이어를 제조하는 단계(단계 1);

비스무트 전구체 용액을 상기 단계 1의 텔루륨 나노와이어와 혼합하고 환원제를 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 혼합용액을 열처리하여 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌다이아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종은 35000 내지 45000의 중량평균분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 산화텔루륨(TeO_2)은 캡핑제를 포함하는 용매 전체 중량에 대하여 7 내지 8 중량 % 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 1 및 단계 2의 환원제는 하이드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 또는 수소화붕소나트륨(NaBH_4)인 것을 특징으로 하는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 텔루륨 나노와이어는 100 °C 내지 130 °C의 온도에서 20분 내지 30분 동안 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 비스무트 전구체 용액은 비스무트 전구체를 올레일아민에 용해하여 제조하는 것

을 특징으로 하는 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 열처리는 150 ℃ 내지 160 ℃의 온도에서 60분 내지 90분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 열전특성이 향상된 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 열전에너지를 이용한 열전발전은 온도차를 이용한 발전 방식으로 지구상에 존재하는 어떤 종류의 열원과 냉원으로 부터도 전력을 생산할 수 있어 태양열, 지열과 같은 자연에너지와 내연기관, 원자로, 소각로, 각종 산업장비 등에서 발생하는 산업폐열 등의 폐열 에너지 등을 모두 전기에너지로 직접 재활용할 수 있다. 또한 기존 발전방식과 달리 기계적 구동부가 필요 없어 소음이나 진동이 없으며 이것으로 인해 수명이 길고 신뢰성이 높으며 운영 및 관리가 간편하다는 장점이 있다.

[0003] 열에너지를 직접적으로 전기에너지로 또는 이와 반대인 가역적 에너지변환을 하는데 사용되는 열전재료는 온도차이에 따른 전하의 이동으로 전계를 형성하거나 전류를 흘렸을 때 재료 접합부 양단에 발열 또는 냉각 현상이 나타나는 물질이다. 열전현상은 1900년도 초부터 연구가 시작되어 구소련의 loffe가 약 4%의 변환효율을 얻을 수 있게 연구가 진행되어 현재는 약 10 % 이상의 변환효율을 가지고 있다. 상기 열전현상은 양단간의 온도차를 이용하여 기전력을 얻어내는 제백(Seebeck) 효과, 기전력으로 양단에 발열 또는 냉각현상이 나타나는 펠티에(Peltier) 효과, 도체의 전상의 온도차에 의해 기전력이 발생하는 톰슨(Thomson) 효과로 나눌 수 있다. 이러한 열전재료를 이용하면 열에너지와 전기에너지를 직접적으로 상호 변환시킬 수 있는 열전소자를 개발할 수 있다.

[0004] 열전에너지 변환 효율은 열전성능지수(ZT)인 이른바 메리트(merit)의 식으로 요약되고, 일반적으로 하기 수학적 1과 같이 나타낼 수 있다.

[0005] <수학적 1>

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{K}$$

[0006]

[0007] (상기 수학적 1에서 ZT는 열전성능지수이고, α는 제백(Seebeck) 상수이고, σ는 전기전도도이고, K는 열전도도

이고, T는 절대온도이다.)

- [0008] 열전성능지수(ZT) 값이 커야 열전효율이 우수한 열전재료가 되며, 상기 수학적 1에서 알 수 있는 바와 같이 열전효율이 우수한 열전재료를 제조하기 위해서는 전기전도도(σ)와 제백(Seebeck) 상수(α)는 큰 반면, 열전도도(K)는 낮아야 한다. 그러나 전기전도도(σ)와 열전도도(K)는 서로 종속적이기 때문에 전기전도도(σ)를 증가시키면 열전도도(K)도 동시에 증가하게 되어 열전특성향상에 한계가 있어 지난 반세기 동안 열전성능지수(ZT)의 증가가 거의 이루어지지 않았다. 그러나 1993년 미국 MIT 대학의 Dresselhaus 교수는 열전재료를 양자점 및 초격자 구조의 저차원 나노구조로 제조함으로써 열전 성능의 향상을 이룰 수 있다는 것을 이론적으로 제시한(선행 문헌 1) 이후 최근의 나노 기술의 발전과 더불어 많은 관련 과학자들의 주목을 받게 되었다. 따라서 열전재료의 열전효율을 향상시키기 위해서 나노 재료의 구조적 변화 및 제어를 통하여 전자와 포논(Phonon)의 이동을 조절함으로써, 전기전도도가 열전도도 감소에 비해 더 작은 범위로 감소되도록 하여 높은 열전성능지수를 나타내도록 제조할 수 있다.

- [0009] 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3)는 실온에서 가장 높은 열전성능지수를 나타내는 재료로 알려져 있으며, 능면체 결정구조를 가지는 층상화합물로서 c축을 따라 $-\text{Te}(1)-\text{Bi}-\text{Te}(2)-\text{Bi}-\text{Te}(1)-$ 의 순으로 적층되어 있는 구조를 가진다. 상기 구조에서 $\text{Te}(1)-\text{Te}(1)$ 결합은 약한 반데르발스 결합을 이루고 있고, $\text{Te}-\text{Bi}(1)$ 결합은 공유결합과 이온결합의 혼합결합을 이루고 있으며, $\text{Bi}-\text{Te}(2)$ 결합은 공유결합을 이루고 있다. 상기 결합 중 가장 약한 결합을 이루고 있는 $\text{Te}(1)-\text{Te}(1)$ 결합은 쉽게 끊어지는 기계적 취약성을 가지고, 큰 종횡비(Aspect ratio)를 가지면서 결정방향에 따라 열전특성이 현저히 다른 이방성을 나타낸다고 알려져 있다.

- [0010] 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3)를 제조하기 위한 연구는 다양하게 이루어지고 있는데, 일반적으로는 용매열(solvothermal)합성법과 수열(hydrothermal)합성법으로 대별된다. 또한 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3)는 형상에 따라 열전성능에도 차이를 보이는데, 1차원 구조를 가지는 나노튜브 형태가 열전성능이 가장 우수하여 열전재료로 적합한 것으로 알려져 있다. 용매열합성법으로 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3)를 제조할 경우, 1차원 구조의 나노튜브를 비교적 쉽게 제조할 수 있다는 장점을 가지지만 대량 제조가 불가능하여 산업적으로 적용이 어려운 단점이 있다. 또한 수열합성 방법의 경우 대부분 3차원 구조를 가지는 무정형의 입자가 생성되어 1차원 구조의 나노튜브를 얻기 곤란한 단점이 있다.

- [0011] 종래의 기술로서 [대한민국 공개특허 10-2011-0058046]에서는 Bi_2Te_3 나노튜브의 제조방법을 제공한다. 구체적으로 알칼리 수용액, 환원제 및 계면활성제가 포함된 혼합용액에, 비스무트(Bi) 화합물을 혼합하여 비스무트 함유 용액을 제조하는 과정; 및 상기 비스무트(Bi) 함유 용액에 텔루륨(Te) 나노와이어를 넣고 80 °C 내지 200 °C 온도에서 수열합성(hydrothermal) 반응시켜 Bi_2Te_3 나노튜브를 형성시키는 과정; 을 포함하는 Bi_2Te_3 나노튜브의 제조방법을 제공한다.

- [0012] 상기 방법은 기존의 용매열합성법이나 텔루륨 전구체를 사용한 수열합성법에 비해 제조공정이 단순하고 제조비용을 크게 절감할 수 있으며, 대량생산이 용이하다는 장점이 있으나 열전특성을 향상시킬 수 있는 나노구조체를 제조하는 데에는 한계점이 있다는 문제점이 있다.

- [0013] 또한 [대한민국 공개특허 10-2010-0138171]에서는 수열합성법을 이용한 다양한 형태의 비스무스 텔루라이드 나노구조체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 비스무스 텔루라이드 나노구조체를 제공한다. 구체적으로 텔루륨(Te) 분말과 비스무트 클로라이드(BiCl_3)를 증류수에 녹여서 각각의 수용액을 별도로 제조하여 혼합하는 단계; 상기 제조된 혼합용액을 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 혼합용액을 냉각시켜 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3)나노구조체를 합성하는 단계를 포함하는 다양한 형태의 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노구조체의 제조방법을 제공한다.

다.

[0014] 상기 방법은 수열합성시 열처리 온도 또는 승온 속도 조건을 변화시킴으로써 나노구조체로서 단결정 구조의 나노입자, 나노캡슐, 나노와이어 및 나노튜브를 제조할 수 있어 높은 열전성능지수 값을 얻을 수 있고, 냉각 속도 조건을 변화시킴으로써 나노와이어 및 나노튜브의 수율 및 길이를 증가시킬 수 있다는 장점을 가지나 원하는 형태의 나노구조체를 제조하기 위하여 정밀하게 온도제어를 수행하여야 하고 그렇지 않을 경우, 여러 형상의 나노구조체가 혼합되어 생성될 수 있다는 문제점이 있다.

[0015] 이에 본 발명의 발명자들은 종래의 문제점들을 해결하면서 열전특성이 향상된 열전재료를 제조하기 위하여 연구를 수행하던 중 캡핑제로서 트리옥틸포스핀옥사이드(TOPO)와 폴리비닐피롤리돈(PVP) 등을 혼합하여 사용할 때 향상된 열전특성을 가지는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브가 제조된다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0016] <선행문헌 1> L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, "Effect of Quantumwell Structures on the Thermoelectric Figure of Merit," Physical Review B, Vol.47, 1993, p.12727; L.D.

[0017] Hicks and M.S. Dresselhaus, "Thermoelectric Figure of Merit of a One-dimensional Conductor," Physical Review B, Vol.47, 1993, p.16631

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0019] 또한 본 발명의 목적은 상기 방법에 따라 제조되는 열전특성이 향상된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제공하는 데 있다.

[0020] 나아가 본 발명의 목적은 상기 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 포함하는 열전소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0022] 트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO), 제3인산소다($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 소듐도데실벤젠설퍼네이트(sodium dodecyl-benzene-sulfonate, SDBS) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl-trimethyl-ammonium-bromide)로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종과 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌디아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종으로 이루어진 캡핑제(capping agent)를 포함하는 용매에 산화텔루륨(TeO_2)을 용해하고 환원제를 첨가하여 텔루륨 나노와이어를 제조하는 단계(단계 1);

[0023] 비스무트 전구체 용액을 상기 단계 1의 텔루륨 나노와이어와 혼합하고 환원제를 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 2); 및

[0024] 상기 단계 2의 혼합용액을 열처리하여 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하는 단계(단계 3);

[0025] 를 포함하는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법을 제공한다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조되는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제공한다.

[0027] 나아가 본 발명은 상기 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 포함하는 열전소자를 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법은 2종의 캡핑제를 혼합하여 용매열합성법으로 제조함으로써, 종래의 1차원 나노튜브보다 직경이 작고 빈 공간이 많은 1차원 나노튜브를 제조할 수 있고, 상기 나노튜브는 높은 전기전도도와 낮은 열전도도를 동시에 만족시키는 구조를 가진다. 상기 제조된 나노튜브는 향상된 열전특성을 가져 열전반도체 등의 열전재료로서 사용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 촬영한 사진이고, (b)는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경으로 촬영한 사진이며, (c)는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 2의 (a)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 고해상도 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM)으로 촬영한 사진이고, (b)는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 사진이며, (c)는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 3의 (a)는 비교예 1에서 제조된 텔루륨(Te) 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 촬영한 사진이고, (b)는 비교예 2에서 제조된 텔루륨(Te) 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 4의 (a)는 비교예 3에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 촬영한 사진이고, (b)는 비교예 4에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 5의 (a)는 비교예 3에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 고해상도 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM)으로 촬영한 사진이고, (b)는 비교예 4에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 6의 (a)는 실시예 5에서 제조된 텔루륨 나노와이어를 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)을 2만 배로 촬영한 사진이고, (b)는 비교예 6에서 제조된 텔루륨 나노와이어를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이며, (c)는 비교예 7에서 제조된 텔루륨 나노와이어를 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)한 그래프이다.

도 8은 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 텔루륨(Te) 나노튜브를 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)한

그래프이다.

도 9는 본 발명의 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명은
- [0033] 트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO), 제3인산소다($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 소듐도데실벤젠설파네이트(sodium dodecyl-benzene-sulfonate, SDBS) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl-trimethyl-ammonium-bromide)로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종과 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌디아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종으로 이루어진 캡핑제(capping agent)를 포함하는 용매에 산화텔루륨(TeO_2)을 용해하고 환원제를 첨가하여 텔루륨 나노와이어를 제조하는 단계(단계 1);
- [0034] 비스무트 전구체 용액을 상기 단계 1의 텔루륨 나노와이어와 혼합하고 환원제를 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0035] 상기 단계 2의 혼합용액을 열처리하여 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하는 단계(단계 3);
- [0036] 비스무트 전구체 용액을 상기 단계 1의 텔루륨 나노와이어와 혼합하고 환원제를 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0037] 상기 단계 2의 혼합용액을 열처리하여 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하는 단계(단계 3);
- [0038] 를 포함하는 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법을 제공한다.
- [0039] 이하, 본 발명에 따른 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조방법을 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0040] 먼저 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO), 제3인산소다($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 소듐도데실벤젠설파네이트(sodium dodecyl-benzene-sulfonate, SDBS) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl-trimethyl-ammonium-bromide)로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종과 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌디아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종으로 이루어진 캡핑제(capping agent)를 포함하는 용매에 산화텔루륨(TeO_2)을 용해하고 환원제를 첨가하여 텔루륨 나노와이어를 제조하는 단계이다.
- [0041] 상기 단계 1에서 트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO), 제3인산소다($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 소듐도데실벤젠설파네이트(sodium dodecyl-benzene-sulfonate, SDBS) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl-trimethyl-ammonium-bromide)로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종과 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌디아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종은 캡핑제(capping agent)의 중량 % 비로서 98 : 2 내지 94 : 6으로 혼합하는 것이 바람직하다.

[0042] 만약 혼합하는 트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO), 제3 인산소다($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 소듐도데실벤젠설퍼네이트(sodium dodecyl-benzene-sulfonate, SDBS) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl-trimethyl-ammonium-bromide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종과 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌다이아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 중량% 비가 98 중량% : 2 중량% 미만인 경우, 트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO), 제 3 인산소다($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 소듐도데실벤젠설퍼네이트(sodium dodecyl-benzene-sulfonate, SDBS) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl-trimethyl-ammonium-bromide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 단독으로 사용했을 때와 직경이나 형상에 거의 변화가 없다는 문제점이 있고, 94 중량% : 6 중량% 의 중량비를 초과하는 경우, 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌다이아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 6 중량%을 사용했을 때와 형상과 직경에 차이가 없고 이때 생성되는 파우더는 응집이 심해 여과와 건조 과정이 어렵고 수율이 낮아지는 문제점이 있을 수 있다.

[0043] 본 발명에서 상기 트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO), 제 3 인산소다($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 소듐도데실벤젠설퍼네이트(sodium dodecyl-benzene-sulfonate, SDBS) 및 세틸트리메틸암모늄브로마이드(cetyl-trimethyl-ammonium-bromide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종과 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌다이아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종은 캡핑제로서 나노구조체의 성장속도와 내부구조를 변화시키는 구조형성제로 사용된다. 더욱 상세하게 상기 트리옥틸포스핀옥사이드(tri-octylphosphineoxide, TOPO)는 용매 내에서 텔루륨(Te) 전구체의 응집을 방지할 뿐만 아니라 직경이 100 nm 이상인 속이 빈 둥근 막대 형태의 나노튜브를 생성시키는 역할을 한다. 또한 상기 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)은 직경이 30 nm 이하인 직사각형 단면의 나노벨트 형태의 입자를 생성시키는 역할을 한다. 따라서 본 발명에서는 상기 트리옥틸포스핀옥사이드(TOPO)와 폴리비닐피롤리돈(PVP) 두 종류의 구조형성제를 혼합하여 사용함으로써 나노튜브의 구조를 제어할 수 있고 결과적으로는 나노튜브의 열전특성을 향상시킬 수 있다.

[0044] 또한 상기 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol) 및 에틸렌다이아미노테트라아세트산 염(sodium dodecyl-benzene-sulfonate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종은 35000 내지 45000의 중량평균분자량을 가지는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 만약 상기 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 중량평균분자량이 35000 미만인 경우, 제조되는 비스무스 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브는 초미세 나노입자를 얻을 수 있으나 국부적으로 그 입자의 형태 및 경계가 뚜렷하지 않아 전체적으로 완전한 1차원 구조의 형상을 가지기 힘들다는 문제점이 발생할 수 있고, 45000을 초과하는 경우, 동일한 무게를 첨가하였을 경우 상대적으로 적은 분자수를 가지게 되어 합성 후 핵생성 및 성장된 텔루륨 나노입자를 효과적으로 캐핑하는 역할을 수행할 수 없어 용액내에서 나노입자들끼리의 서로 접촉 및 응집이 촉진되면서 비정상적으로 균일하지 못한 비스무스 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브가 생성되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0045] 상기 단계 1에서 사용할 수 있는 용매는 올레일아민(Oleylamine)을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 올레일아민은 용매의 역할과 동시에 높은 온도조건에서 환원제를 넣지 않아도 몇몇 금속 이온을 환원시키는 환원제의 역할을 한다. 본 발명의 실시예 1에서는 상기 산화텔루륨(TeO_2)을 올레일아민에 용해하는 예를 제시하고 있는데, 이때 상기 산화텔루륨(TeO_2)은 올레일아민 내에서 이온화되어 텔루륨 이온(Te^{4+}) 상태로 존재하게 된다.

[0046] 상기 용매에는 추가적으로 알칼리화제를 첨가하여 용액의 점도를 조절할 수 있다. 본 발명의 실시예 1에서는 대표적으로 수산화나트륨(NaOH)을 사용한 예를 제시하고 있는데, 본 발명이 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0047] 또한 본 발명에서 상기 단계 1의 산화텔루륨(TeO_2)은 캡핑제를 포함하는 용매 전체 중량에 대하여 7 중량 % 내

지 8 중량 % 범위로 포함되는 것이 바람직하다. 만약 상기 캡핑제를 포함하는 용매 전체 중량에 대하여 7 중량 % 미만으로 혼합될 경우 비스무스와 텔루륨의 몰 비가 달라져 완전한 비스무스 텔루라이드(Bi_2Te_3) 결정의 나노튜브를 제조하기 힘들다는 문제점이 있고, 8 중량 %를 초과하여 혼합될 경우 너무 많은 텔루륨 결정들로 인해 과도하게 응집되어 완벽한 1차원 구조의 나노구조물을 얻기 힘들다는 문제점이 있다.

[0048] 상기 단계 1에서 텔루륨(Te) 전구체의 용해는 100 °C 내지 130 °C에서 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 120 °C에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 산화텔루륨(TeO_2)의 용해온도가 100 °C 미만일 경우 산화텔루륨(TeO_2)이 충분히 용해되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 130 °C를 초과하는 경우 반응속도를 제어하는 것이 불가능하여 환원제 투입 전에 자체적으로 용매인 올레일아민의 환원작용으로 인해 먼저 환원이 일어나 텔루륨 구조를 제어하는데 문제가 발생할 수 있다.

[0049] 상기 단계 1에서는 캡핑제, 산화텔루륨(TeO_2) 및 알칼리화제가 용해된 혼합용액에 환원제를 첨가하여 텔루륨(Te) 나노와이어를 제조할 수 있다. 상기 단계 1의 환원제는 하이드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 또는 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하이드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 사용한다. 수소화붕소나트륨(NaBH_4)은 하이드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)보다 더욱 강력한 환원제로써, c축 방향으로 결정 구조상 특징이 있는 텔루륨이 부러지고 전형적으로 보라색을 띤 무정형(amorphous) 텔루륨($\alpha\text{-Te}$)을 나타내는 문제점이 있다.

[0050] 이때, 상기 단계 1의 텔루륨(Te) 나노와이어는 140 °C 내지 160 °C의 온도에서 20분 내지 30분 동안 반응시켜 제조되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 160 °C에서 20분간 반응시킨다.

[0051] 만약 상기 텔루륨(Te) 나노튜브의 제조가 140 °C미만의 온도에서 수행된다면, 반응에 필요한 최소한의 열역학적 에너지가 투입되지 않음으로써 긴 반응시간이 필요할 뿐만 아니라 반응하지 못한 텔루륨(Te^{4+}) 이온과 텔루륨(Te) 금속이 혼합되어 존재하는 문제가 발생할 수 있고, 180 °C초과의 온도에서 수행될 경우, 반응이 급격하게 진행되어 나노 튜브의 구조가 불안정적으로 제조되는 문제가 발생할 수 있다. 또한 상기 텔루륨(Te) 나노튜브의 반응시간이 20분 미만일 경우, 텔루륨이 충분히 환원되지 못하여 텔루륨(Te) 나노튜브와 텔루륨 이온(Te^{4+})이 혼재된 생성물이 얻어질 수 있고, 30분 이상을 초과하게 되면 텔루륨(Te)의 결정밀도가 감소하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0052] 상기 혼합용액에 환원제를 첨가하게 되면, 용매 내에 용해되어 있던 텔루륨 이온(Te^{4+})의 환원반응이 진행되면서 텔루륨(Te) 나노튜브가 제조된다.

[0053] 다음으로 본 발명에 있어서, 상기 단계 2는 비스무트(Bi) 전구체 용액을 상기 단계 1의 텔루륨(Te) 나노튜브와 혼합하고 환원제를 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계이다.

[0054] 상기 단계 2에서 비스무트(Bi) 전구체 용액은 염화비스무트(BiCl_3)를 올레일아민에 용해하여 제조하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용하는 비스무트(Bi)는 1차원 나노구조체에서 제백(Seebeck) 효율과 낮은 열전전도를 동시에 나타내고, 향상된 열전특성을 나타낸다.

[0055] 상기 단계 2에서 비스무트(Bi) 전구체 용액을 상기 단계 1의 텔루륨 나노튜브와 혼합한 뒤 첨가하는 환원제는 상기 단계 1에서 사용한 환원제와 동일한 것으로서 하이드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 또는 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하이드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 사용한다. 상기 단계 2에서 사용하는 환원제는 비스무트 이온(Bi^{3+})으로부터 환원된 비스무트(Bi)가 텔루륨(Te) 나노와이어의 표면에 부착될 때, 두 금속의 계면에서 서로 다른 방향으로 확산이 발생하여 비스무스 텔루라이드

(Bi₂Te₃) 나노와이어 결정이 생성되도록 하는 역할을 한다. 더욱 상세하게는 미리 얻어진 텔루륨(Te) 나노와이어를 포함하는 반응기에 비스무트(Bi) 전구체 용액을 넣어 용해시킨 후 환원제를 첨가하면 즉시 비스무트 이온(Bi³⁺)에서 비스무트 원자(Bi)로 환원됨과 동시에 텔루륨 나노튜브의 표면에서 비스무트 원자와 텔루륨 원자의 상호확산에 의해 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브 결정이 발생하기 시작한다.

[0056] 다음으로 본 발명에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 혼합용액을 열처리하여 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브를 제조하는 단계이다.

[0057] 이 때, 상기 열처리는 150 °C 내지 160 °C의 온도에서 60분 내지 80분 동안 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 160 °C에서 60분 동안 수행된다. 만약 상기 열처리가 150 °C 미만의 온도에서 수행될 경우, 긴 반응 시간이 필요할 뿐만 아니라 반응하지 못한 비스무스(Bi) 또는 텔루륨(Te)이 비스무스 텔루라이드(Bi₂Te₃) 입자와 혼합되어 석출되는 문제가 발생할 수 있고, 160 °C 초과 온도에서 수행될 경우, 환원된 비스무스(Bi) 원자의 확산속도가 텔루륨(Te) 원자의 확산속도보다 빨라 나노튜브가 결정구조상 c축으로 약한 기계적 강도로 인하여 국부적으로 끊어져 짧고 불균일한 모양으로 비스무스 텔루라이드 나노튜브가 성장하게 되는 문제가 발생할 수 있다.

[0058] 또한 상기 열처리 시간이 60분 미만일 경우, 텔루륨(Te)과 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브가 혼재된 생성물이 얻어질 수 있고, 80분 초과일 경우, 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브의 결정밀도가 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[0059] 상기 단계 2에서 제조된 혼합용액에 열처리를 수행하게 되면 생성된 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브 결정이 성장하여 직경이 작고 내부에 기공구조를 가지는 비스무스 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브가 제조된다.

[0060] 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브는 내부에 빈 공간을 가져 감소된 열전도도 특성을 가지고, 1차원 구조를 가져 양자구속효과에 의해 전자운동을 증가시켜 높은 전기전도도 값을 유지할 수 있다. 상기와 같은 특성으로 인하여 열전물질의 열전특징을 나타내는 열전성능지수를 증가시킬 수 있고 열전물질로 유용하게 사용할 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조되는 비스무트 텔루라이드 (Bi₂Te₃) 나노튜브를 제공한다.

[0062] 상기 방법에 따라 제조된 나노튜브는 1차원 나노구조체로서 약 50 nm 이하의 직경과 내부에 기공구조를 가지는 비스무스 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브가 제조된다. 상기 나노튜브는 1차원 구조 및 작은 직경을 가짐으로써 양자구속효과가 발현될 수 있도록 하고, 전자가 축을 따라 움직이도록 제한함으로써 2차원의 양자우물(Quantum) 구조나 3차원의 벌크(Bulk)물질보다 더 큰 전기전도도를 가진다. 또한 1차원 구조의 내부에는 빈 공간을 가지도록 하여 열을 전달하는 역할을 하는 포논(phonon)을 산란시켜 낮은 열전도도를 가지도록 하여, 결과적으로 향상된 열전특성을 가지는 비스무트 텔루라이드 (Bi₂Te₃) 나노튜브를 제공한다.

[0063] 또한, 본 발명은 상기 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브를 포함하는 열전소자를 제공한다. 구체적으로 본 발명에서 제조된 나노튜브를 이용하여 열전소자를 제조할 경우 열전성능지수를 향상시켜 소자의 효율이나 가격 면에서 경제성을 향상시킬 수 있으며 제조된 열전소자는 열전발전 뿐만 아니라 열전반도체를 이용한 각종 센서의 개발 등에 사용할 수 있다.

[0064] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0065] <실시에 1> 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조 1
- [0066] 300 mL 용량의 플라스크에 50 mL의 에틸렌글리콜(구입처: Samchun Pure Chemical Co., Ltd., 순도: 99.5 %), 0.8 g의 수산화나트륨(구입처: Jin chemical pharmaceutical co., Ltd., 순도: 99 %), 5 g의 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO, 구입처: Aldrich, 순도: 90 %) , 0.1 g의 폴리비닐피롤리돈(PVP, 구입처: Aldrich, 분자량: 40000)을 넣고 120 °C까지 승온시켜 상기 용액을 용해시키고, 0.479 g의 산화텔루륨(TeO_2 , 구입처: Aldrich, 순도: 99% 이상)을 넣고 용해시켰다. 이후 160 °C까지 온도를 가온하고 환원제로서 0.3 mL의 히드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 구입처: Aldrich, 순도: 64 % 내지 65 %)를 첨가한 후 20 분간 반응시켜 텔루륨(Te) 나노튜브를 제조하였다.
- [0067] 또한 20 mL의 삼각 플라스크에 0.631 g의 염화 비스무트(BiCl_3 , 구입처: Aldrich, 순도: 98 % 이상)를 10 mL의 에틸렌글리콜(구입처: Samchun Pure Chemical Co., Ltd., 순도: 99.5 %)에 용해시켜 비스무트 전구체 용액을 제조하였다. 상기 제조된 비스무트 전구체 용액을 텔루륨 나노튜브가 제조된 플라스크에 혼합한 다음 5 mL의 히드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 구입처: Aldrich, 순도: 64 ~ 65 %)를 첨가한 뒤, 160 °C에서 60분 동안 반응시켜 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하였다.
- [0068] 상기 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 여과하고 에탄올로 세척하여 70 °C 내지 80 °C 온도로 건조하여 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조를 완성하였다.
- [0069] <실시에 2> 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조 2
- [0070] 폴리비닐피롤리돈을 0.2 g 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하였다.
- [0071] <실시에 3> 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조 3
- [0072] 폴리비닐피롤리돈을 0.3 g 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하였다.
- [0073] <비교예 1> 트리옥틸포스핀 옥사이드가 첨가된 텔루륨(Te) 나노튜브의 제조
- [0074] 300 mL 용량의 플라스크에 50 mL의 에틸렌글리콜(구입처: Samchun Pure Chemical Co., Ltd., 순도: 99.5 %), 0.8 g의 수산화나트륨(구입처: Jin chemical pharmaceutical co., Ltd., 순도: 99 %), 5 g의 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO, 구입처: Aldrich, 순도: 90 %)를 넣고 120 °C까지 승온시켜 상기 용액을 용해시키고, 0.479 g의 산화텔루륨(TeO_2 , 구입처: Aldrich, 순도: 99% 이상)을 넣고 용해시켰다. 이후 160 °C까지 온도를 가온하고 환원제로서 0.3 mL의 히드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 구입처: Aldrich, 순도: 64 % 내지 65 %)를 첨가한 후 20 분간 반응시켜 텔루륨(Te) 나노튜브를 제조하였다.
- [0075] 상기 제조된 텔루륨 나노튜브를 여과하고 에탄올로 세척하여 70 °C 내지 80 °C 온도로 건조하여 텔루륨 나노튜브의 제조를 완성하였다.
- [0076] <비교예 2> 폴리비닐피롤리돈이 첨가된 텔루륨(Te) 나노튜브의 제조
- [0077] 300 mL 용량의 플라스크에 50 mL의 에틸렌글리콜(구입처: Samchun Pure Chemical Co., Ltd., 순도: 99.5 %), 0.8 g의 수산화나트륨(구입처: Jin chemical pharmaceutical co., Ltd., 순도: 99 %), 0.3 g의 폴리비닐피롤리돈(PVP, 구입처: Aldrich, 분자량: 40000)을 넣고 120 °C까지 승온시켜 상기 용액을 용해시키고, 0.479 g의

산화텔루륨(TeO_2 , 구입처: Aldrich, 순도: 99% 이상)을 넣고 용해시켰다. 이후 160 °C까지 온도를 가온하고 환원제로서 0.3 mL의 히드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 구입처: Aldrich, 순도: 64 % 내지 65 %)를 첨가한 후 20 분간 반응시켜 텔루륨(Te) 나노튜브를 제조하였다.

[0078] 상기 제조된 텔루륨 나노튜브를 여과하고 에탄올로 세척하여 70 °C 내지 80 °C 온도로 건조하여 텔루륨 나노튜브의 제조를 완성하였다.

[0079] <비교예 3> 트리옥틸포스핀 옥사이드가 첨가된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조

[0080] 300 mL 용량의 플라스크에 50 mL의 에틸렌글리콜(구입처: Samchun Pure Chemical Co., Ltd., 순도: 99.5 %), 0.8 g의 수산화나트륨(구입처: Jin chemical pharmaceutical co., Ltd., 순도: 99 %), 5 g의 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO, 구입처: Aldrich, 순도: 90 %)를 넣고 120 °C까지 승온시켜 상기 용액을 용해시키고, 0.479 g의 산화텔루륨(TeO_2 , 구입처: Aldrich, 순도: 99% 이상)을 넣고 용해시켰다. 이후 160 °C까지 온도를 가온하고 환원제로서 0.3 mL의 히드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 구입처: Aldrich, 순도: 64 % 내지 65 %)를 첨가한 후 20 분간 반응시켜 텔루륨(Te) 나노튜브를 제조하였다.

[0081] 20 mL의 삼각 플라스크에 0.631 g의 염화 비스무트(BiCl_3 , 구입처: Aldrich, 순도: 98 % 이상)를 10 mL의 에틸렌글리콜(구입처: Samchun Pure Chemical Co., Ltd., 순도: 99.5 %)에 용해시켜 비스무트 전구체 용액을 제조하였다. 상기 제조된 비스무트 전구체 용액을 텔루륨 나노튜브가 제조된 플라스크에 혼합한 다음 5 mL의 히드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 구입처: Aldrich, 순도: 64 ~ 65 %)를 첨가하고 160 °C에서 60분 동안 반응시켜 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하였다.

[0082] 상기 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 여과하고 에탄올로 세척하여 70 °C 내지 80 °C 온도로 건조하여 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조를 완성하였다.

[0083] <비교예 4> 폴리비닐피롤리돈이 첨가된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조

[0084] 300 mL 용량의 플라스크에 50 mL의 에틸렌글리콜(구입처: Samchun Pure Chemical Co., Ltd., 순도: 99.5 %), 0.8 g의 수산화나트륨(구입처: Jin chemical pharmaceutical co., Ltd., 순도: 99 %), 0.3 g의 폴리비닐피롤리돈(PVP, 구입처: Aldrich, 분자량: 40000)을 넣고 120 °C까지 승온시켜 상기 용액을 용해시키고, 0.479 g의 산화텔루륨(TeO_2 , 구입처: Aldrich, 순도: 99% 이상)을 넣고 용해시켰다. 이후 160 °C까지 온도를 가온하고 환원제로서 0.3 mL의 히드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 구입처: Aldrich, 순도: 64 % 내지 65 %)를 첨가한 후 20 분간 반응시켜 텔루륨(Te) 나노튜브를 제조하였다.

[0085] 20 mL의 삼각 플라스크에 0.631 g의 염화 비스무트(BiCl_3 , 구입처: Aldrich, 순도: 98 % 이상)를 10 mL의 에틸렌글리콜(구입처: Samchun Pure Chemical Co., Ltd., 순도: 99.5 %)에 용해시켜 비스무트 전구체 용액을 제조하였다. 상기 제조된 비스무트 전구체 용액을 텔루륨 나노튜브가 제조된 플라스크에 혼합한 다음 5 mL의 히드라진 모노하이드레이트($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 구입처: Aldrich, 순도: 64 ~ 65 %)를 첨가하고 160 °C에서 60분 동안 반응시켜 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 제조하였다.

[0086] 상기 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브를 여과하고 에탄올로 세척하여 70 °C 내지 80 °C 온도로 건조하여 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 제조를 완성하였다.

[0087] <비교예 5> 텔루륨(Te) 나노와이어의 제조 3

[0088] 300 mL용량의 플라스크에 50 mL의 올레일아민(구입처: Samchun Pure Chemical Co., Ltd., 순도: 99.5 %), 0.8 g의 수산화나트륨(구입처: Jin chemical pharmaceutrical co., Ltd., 순도: 99 %), 5 g의 트리옥틸포스핀옥사이드(TOPO, 구입처: Aldrich, 순도 90 %), 0.3 g의 폴리비닐피롤리돈(PVP, 구입처 Aldrich, 분자량 40000)을 넣고

용해시켰다. 이후 160 ℃까지 온도를 가온하고 환원제로서 0.3 mL의 히드라진 모노하이드레이트($N_2H_4 \cdot H_2O$, 구입처:Aldrich, 순도: 64 % 내지 65 %)를 첨가한 후 20 분간 반응시켜 텔루륨(Te) 나노와이어를 제조하였다.

[0089] 상기 제조된 텔루륨 나노와이어를 여과하고 에탄올로 세척하여 70 ℃ 내지 80℃의 온도에서 건조하여 텔루륨 나노와이어를 제조를 완성하였다.

[0090] <비교예 6> 텔루륨(Te) 나노와이어의 제조 4

[0091] 비교예 5에서 5 g의 트리옥틸포스핀 옥사이드를 대신하여 5 g의 소듐도데실벤젠설포네이트를 사용한 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 텔루륨(Te) 나노와이어를 제조하였다.

[0092] <비교예 7> 텔루륨(Te) 나노와이어의 제조 5

[0093] 비교예 5에서 5 g의 트리옥틸포스핀 옥사이드를 대신하여 5 g의 폴리옥시에틸렌라우릴에텔을 사용한 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 텔루륨(Te) 나노와이어를 제조하였다.

표 1

[0094]

	혼합되는 캡핑제의 종류				제조되는 나노구조체
	트리옥틸포스핀 옥사이드 (g)	폴리비닐 피롤리돈 (g)	소듐도데실벤젠설포네이트 (g)	폴리옥시에틸렌 라우릴에텔 (g)	
실시예 1	5	0.1	-	-	비스무스텔루라이드 나노튜브
실시예 2	5	0.2	-	-	비스무스텔루라이드 나노튜브
실시예 3	5	0.3	-	-	비스무스텔루라이드 나노튜브
비교예 1	5	-	-	-	텔루륨 나노와이어
비교예 2	-	0.3	-	-	텔루륨 나노와이어
비교예 3	5	-	-	-	비스무스텔루라이드 나노튜브
비교예 4	-	0.3	-	-	비스무스텔루라이드 나노와이어
비교예 5	5	0.3	-	-	텔루륨 나노와이어

비교예 6	5	-	0.3	-	텔루륨 나노와이어
비교예7	5	-	-	0.3	텔루륨 나노와이어

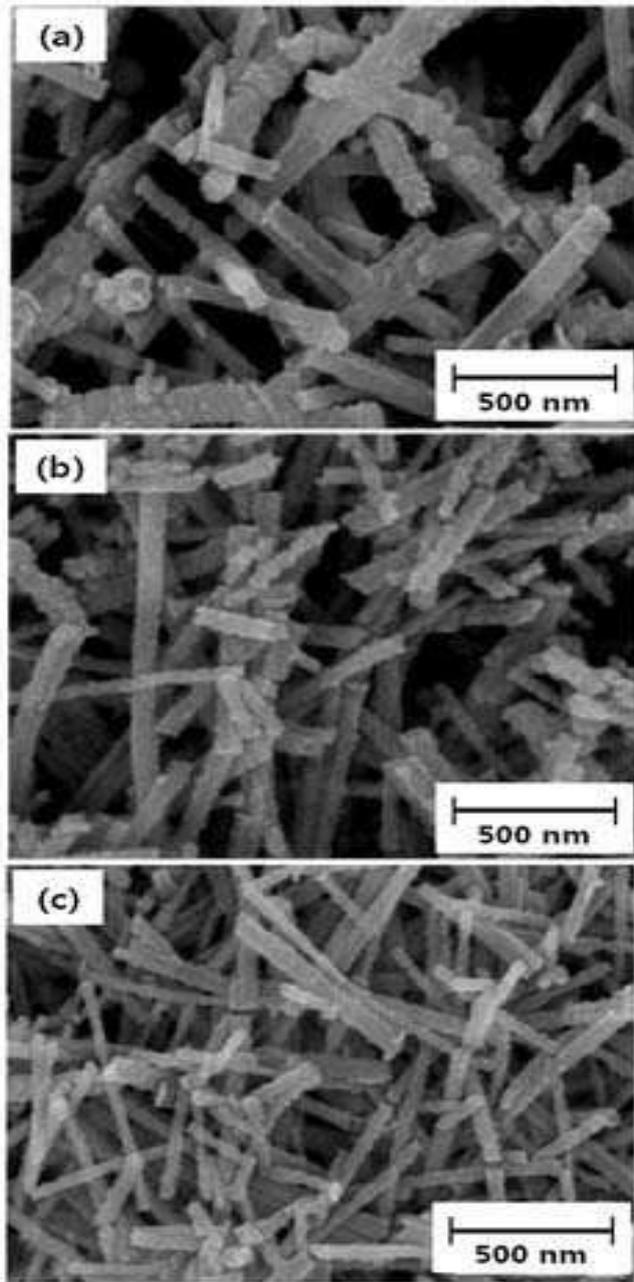
- [0095] <실험예 1> 텔루륨(Te) 나노튜브 및 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브의 형태 및 미세구조 분석
- [0096] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 5 내지 비교예 7에서 제조된 텔루륨(Te) 나노와이어 및 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브와 나노와이어의 형태 및 미세구조를 전계방사 주사전자현미경(제조사: Philips, 모델명: XL-30S FEG) 및 고해상도 투과전자현미경(제조사: FEI, 모델명: Tecnai G²)으로 촬영하여 도 1, 도 2, 도 3, 도 4, 도 5 및 도 6에 나타내었다.
- [0097] 도 1은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.
- [0098] 도 1의 (a), (b) 및 (c)에서 볼 수 있듯이 캡핑제로서 트리옥틸포스핀 옥사이드와 폴리비닐피롤리돈을 혼합하여 사용함으로써 내부에 빈공간을 가지고 직경이 조절되는 비스무트 텔루라이드 나노튜브가 제조되는 것을 확인할 수 있었고, 폴리비닐피롤리돈의 양을 증가시킴에 따라 제조되는 비스무트 텔루라이드 나노튜브의 직경이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 폴리비닐피롤리돈의 양이 0.3 g을 초과할 경우, 폴리비닐피롤리돈만을 0.3 g 사용하여 제조된 비교예 4의 비스무트 텔루라이드 나노튜브와 유사한 형태를 가지는 것을 확인할 수 있었고, 폴리비닐피롤리돈의 양이 0.1 g 미만일 경우, 트리옥틸포스핀 옥사이드만을 5 g 사용하여 제조된 비교예 3의 비스무트 텔루라이드 나노튜브와 유사한 형태를 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0099] 도 2는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 비스무트 텔루라이드(Bi₂Te₃) 나노튜브를 고해상도 투과전자현미경으로 촬영한 사진으로, 상기 사진을 통해 제조된 비스무스 텔루라이드 나노튜브의 미세구조를 더욱 정확히 관찰할 수 있었다. 더욱 상세하게 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 (a)와 (b)에 비해 실시예 3에서 제조된 (c)가 내부에 빈 공간을 가지고 직경이 감소된 형상을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0100] 상기 캡핑제에 따른 나노구조체의 형상 변화는 각각의 캡핑제를 따로 사용하여 나노튜브를 제조한 비교예에서도 확인할 수 있었다. 도 3은 본 발명의 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 텔루륨 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경으로 촬영한 사진이고, 도 4는 본 발명의 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 비스무트 텔루라이드 나노튜브를 전계방사 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다. 상기 도 3의 (a) 및 도 4의 (a)에서 볼 수 있듯이 캡핑제가 트리옥틸포스핀 옥사이드 일 때 나노구조체는 130 nm 내지 160 nm의 직경을 가지며, 캡핑제가 폴리비닐피롤리돈 일 때 나노구조체의 직경은 도 3의 (b) 및 도 4의 (b)에 나타난 바와 같이 25 nm 내지 40 nm임을 확인할 수 있었다.
- [0101] 각각의 캡핑제를 따로 사용하여 나노튜브를 제조함으로써 내부 구조의 차이점 또한 뚜렷하게 관찰할 수 있었다. 구체적으로 도 5의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 캡핑제로서 트리옥틸포스핀 옥사이드만이 첨가될 경우 직경이 크고 내부가 빈 나노구조체가 제조되며, 폴리비닐피롤리돈만을 사용할 경우 직경이 가는 나노구조체가 제조됨을 확인할 수 있었다.
- [0102] 상기 도 1 내지 도 5를 통하여 캡핑제로서 트리옥틸포스핀 옥사이드와 폴리비닐피롤리돈의 역할에 대하여 확인할 수 있었고, 캡핑제를 혼합하여 사용함으로써 직경이 작고 빈 공간을 가지는 나노튜브를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0103] 본 발명의 비스무스 텔루라이드의 템플릿으로 사용되는 텔루륨 나노구조물의 형상은 최종 제조되는 비스부스 텔루라이드의 형상의 결정에 상당한 영향을 미치는데, 폴리비닐피롤리돈에 트리옥틸포스핀옥사이드 뿐만 아니라 다른 종류의 캡핑제를 적절한 비율로 혼합하여 본 발명의 비교예 5 내지 비교예 7에서 제조된 텔루륨 나노와이어의 형상변화를 통해 캡핑제의 종류에 따른 형상의 차이점들을 확연히 관찰할 수 있었다. 도 6(a)의 전계방사 주사전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 폴리비닐피롤리돈과 함께 트리옥틸포스핀옥사이드를 사용한 경우 50 nm 이하의 직경이 가늘고 매우 큰 종횡비(aspect ratio)를 가지는 1차원 나노와이어를 확인할 수 있었고, 도 6(b)에 나타난 바와 같이 폴리비닐피롤리돈과 함께 소듐도데실벤젠설포네이트를 사용한 경우 제조된 나노와이어간

상당히 심한 응집이 있으며 나노와이어의 직경 또한 약 200 nm 정도로 매우 직경이 크다. 또한 도 6(c)와 같이 폴리비닐피롤리돈과 함께 소듐도데실벤젠설포네이트를 함께 사용한 경우 1차원 나노와이어보다 3차원 구조의 나노벨트의 형태가 훨씬 많음을 관찰할 수 있었다. 따라서 직경이 작은 비스무스텔루라이드 나노튜브를 제조하기 위한 텔루륨 템플릿으로 폴리비닐피롤리돈과 트리옥틸포스핀옥사이드를 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

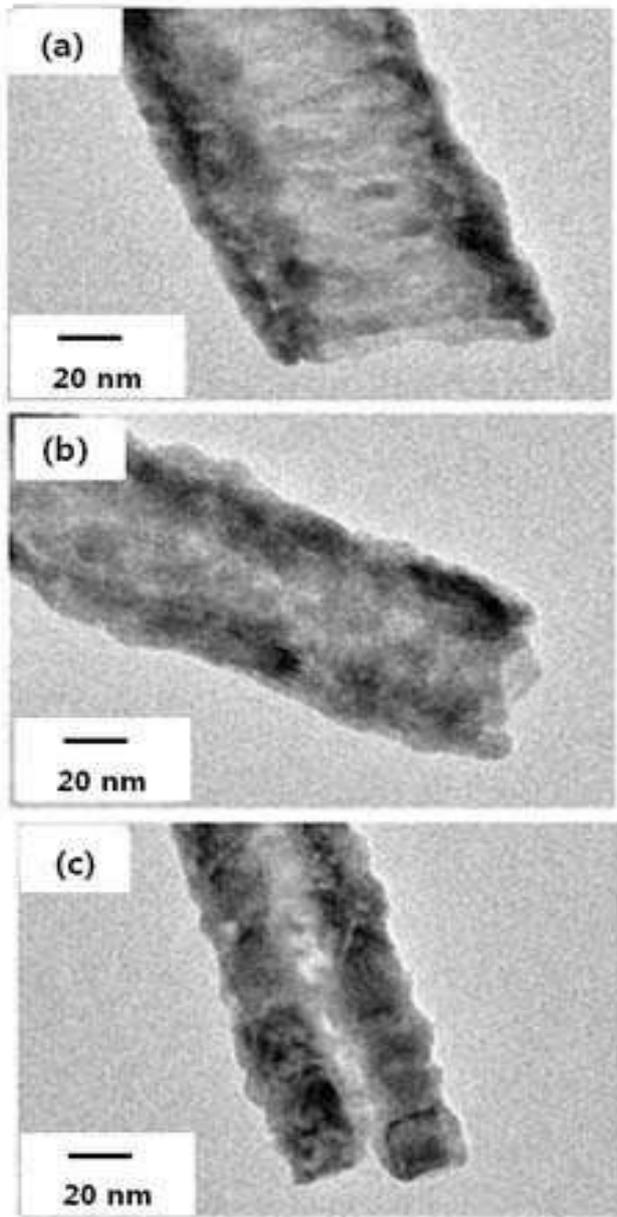
- [0104] <실험예 2> 텔루륨(Te) 나노튜브 및 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 결정구조 분석
- [0105] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 텔루륨(Te) 나노튜브 및 비스무트 텔루라이드(Bi_2Te_3) 나노튜브의 결정구조를 Cu - K α 선을 광원으로 사용하는 X-선 자동회절계(제조사: Rigaku, 모델명: D/max-2200V)를 사용하여 X-선 회절 분석하여 도 7, 도 8 및 도 9에 나타내었다.
- [0106] 도 7은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 비스무트 텔루라이드 나노튜브의 X-선 회절 분석 그래프이고, 도 8은 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 텔루륨 나노튜브의 X-선 회절 분석 그래프이며, 도 9는 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 비스무트 텔루라이드 나노튜브 및 나노와이어의 X-선 회절 분석 그래프이다.
- [0107] 도 7에서 볼 수 있듯이, 캡핑제로서 트리옥틸포스핀 옥사이드와 폴리비닐피롤리돈의 양에 따라 X-선 회절강도와 반가폭이 각각 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 폴리비닐피롤리돈의 양을 증가시킴에 따라 제조되는 비스무트 텔루라이드 나노튜브에는 미세한 입자 크기 증가로 인하여 반가폭이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 상기의 캡핑제에 따른 나노구조체의 결정구조는 각각의 캡핑제를 따로 사용하여 나노튜브를 제조한 비교예에서도 확인할 수 있었다. 특히 도 9의 그래프에서 비교예 3에서 제조된 나노튜브는 27도 근방에서 회절강도는 4,878, 반가폭은 0.263을 나타낸 반면 비교예 4에서 제조된 나노튜브는 회절강도는 1,800, 반가폭은 0.413의 수치를 나타내어 회절강도는 감소하고 반가폭은 증가하는 경향을 나타내었는데 상기와 같은 이유는 제조된 나노튜브의 미세한 입자크기로 인한 것이었다.
- [0108] 상기 도 7, 도 8 및 도 9을 통하여 캡핑제로서 폴리비닐피롤리돈을 첨가하였을 경우 미세한 결정구조를 가지는 나노튜브가 제조됨을 확인할 수 있었다.

도면

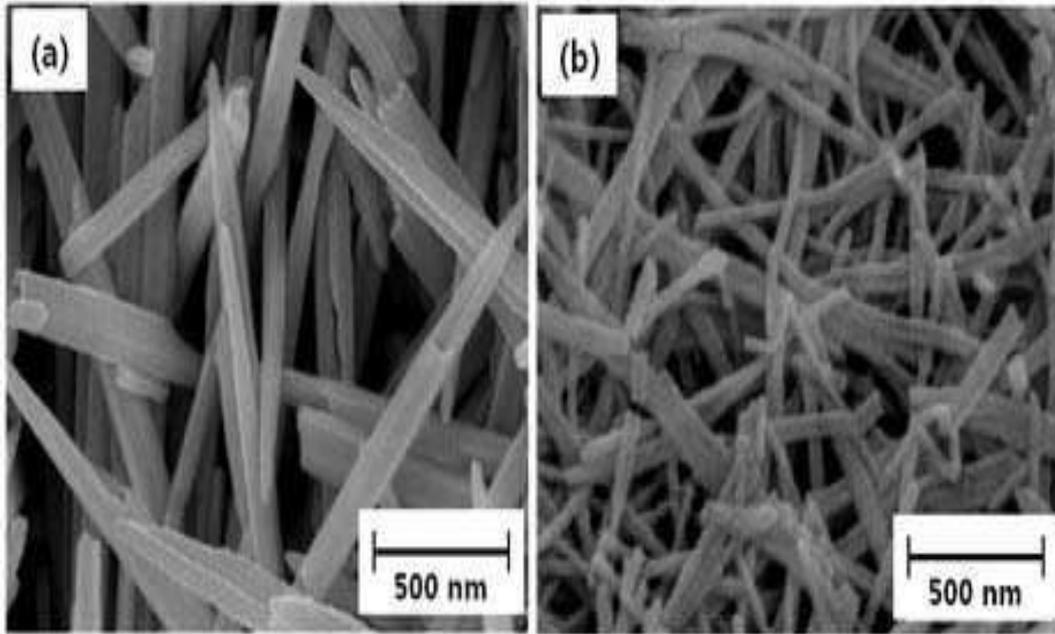
도면1



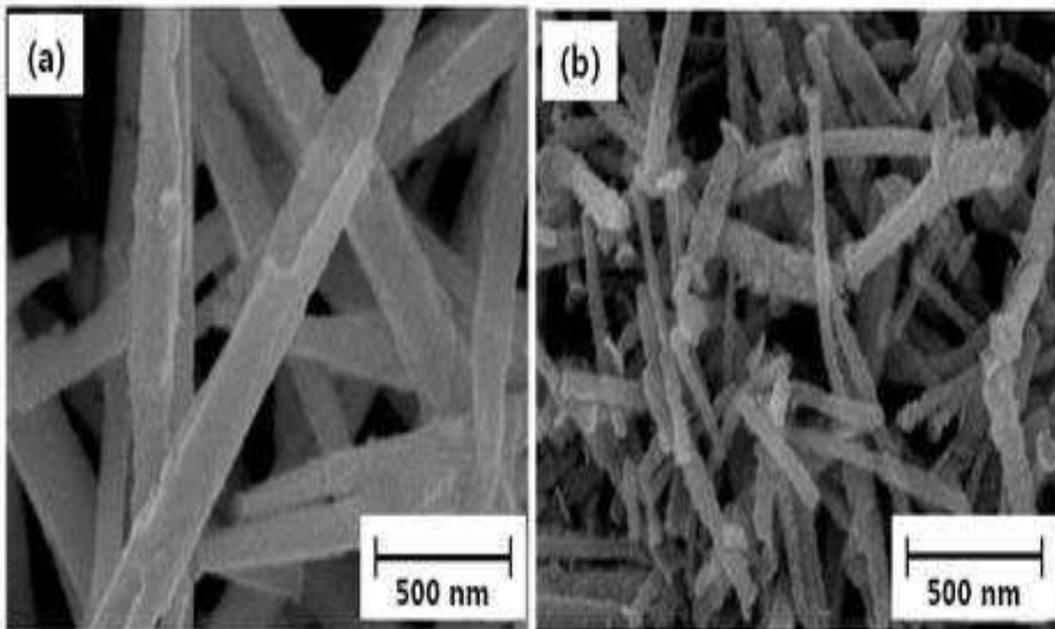
도면2



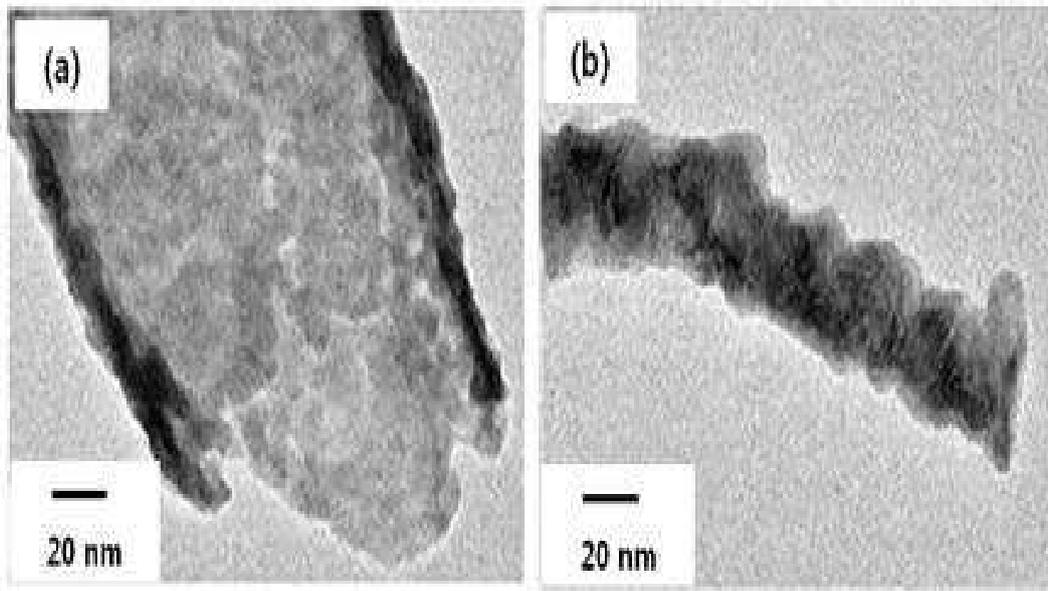
도면3



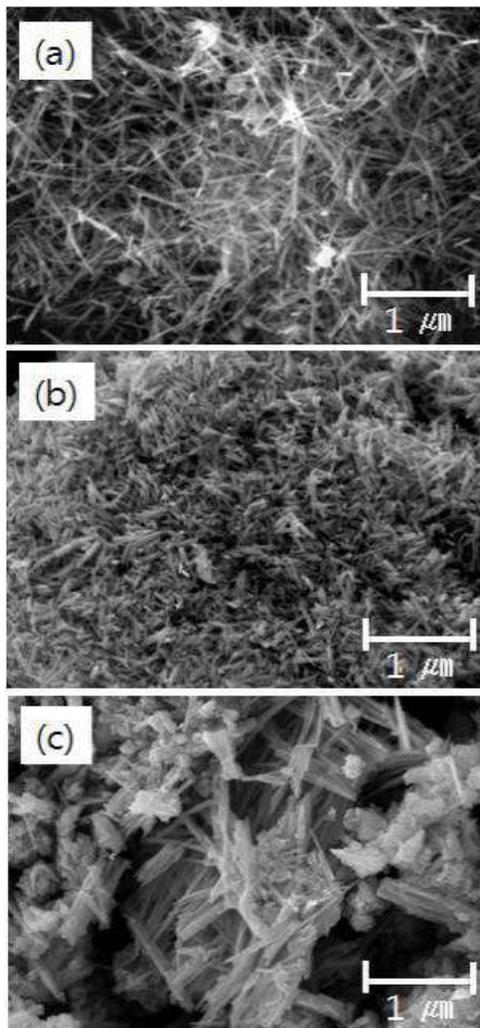
도면4



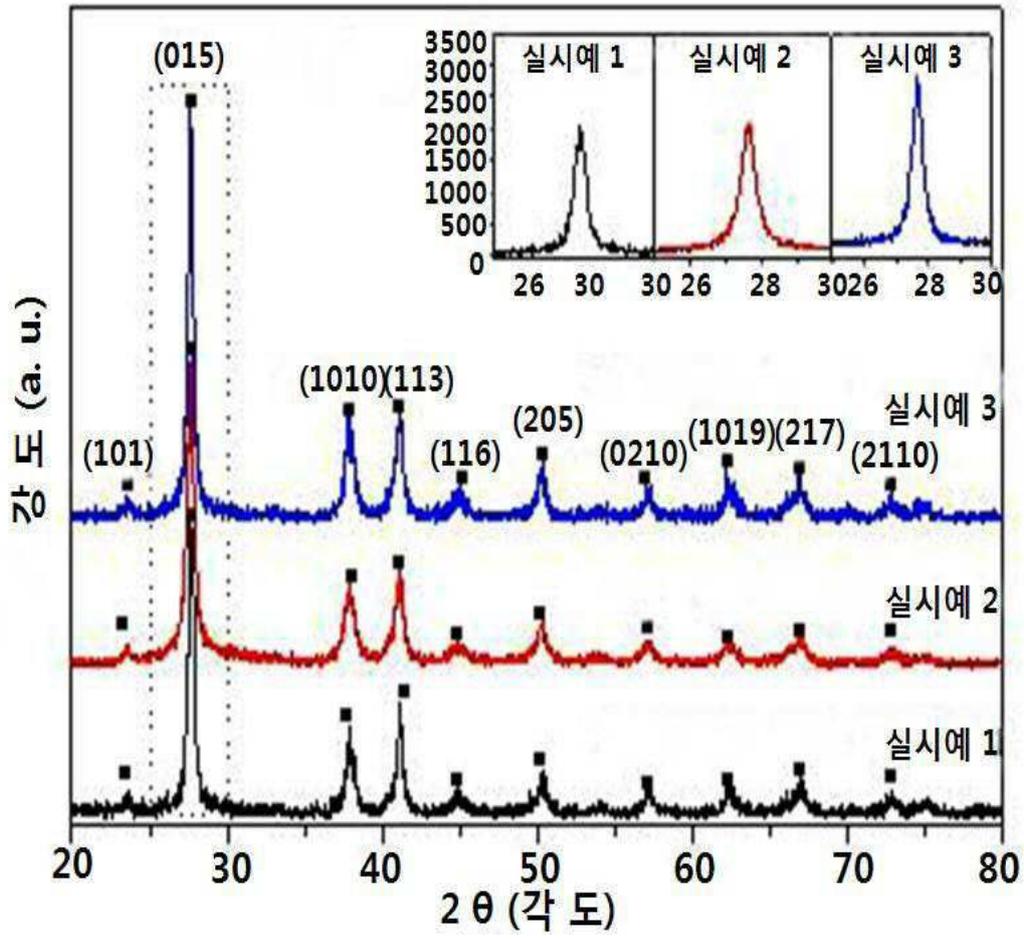
도면5



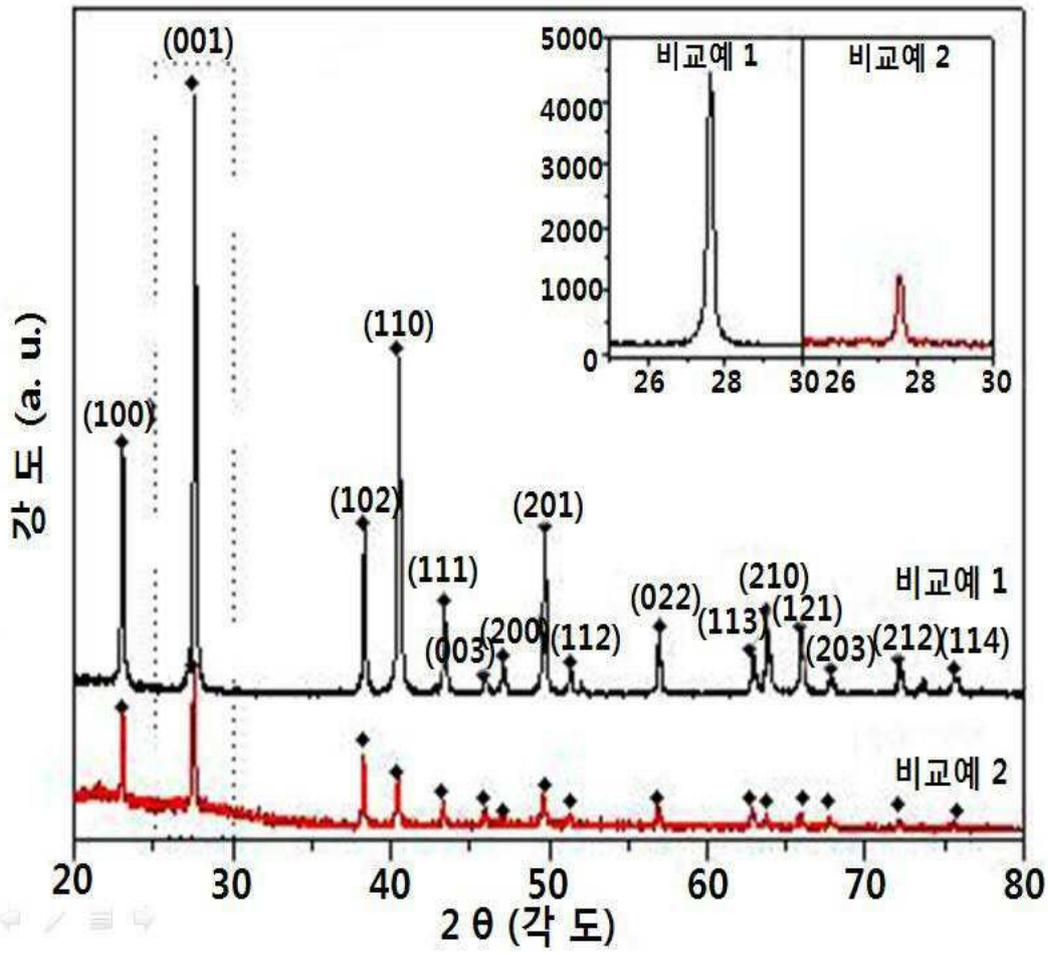
도면6



도면7



도면8



도면9

