(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0171798
(43) 공개일자 2024년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 6/36* (2015.01) *H01M 4/02* (2006.01)
*H01M 4/12* (2006.01) *H01M 4/40* (2006.01)
*H01M 50/491* (2021.01) *H01M 6/16* (2006.01)
*H01M 6/50* (2021.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 6/36* (2019.01)
*H01M 4/12* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0070185
(22) 출원일자 2023년05월31일
심사청구일자 2023년05월31일

(71) 출원인
**한양대학교 산학협력단**
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)
**고려대학교 산학협력단**
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
**신동준**
서울특별시 동대문구 왕산로19라길 48, 201호 (제기동)
**유기훈**
서울특별시 성동구 왕십리로 222, 505호 (사근동,국제관)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**팬코리아특허법인**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **열재생 전기화학전지**

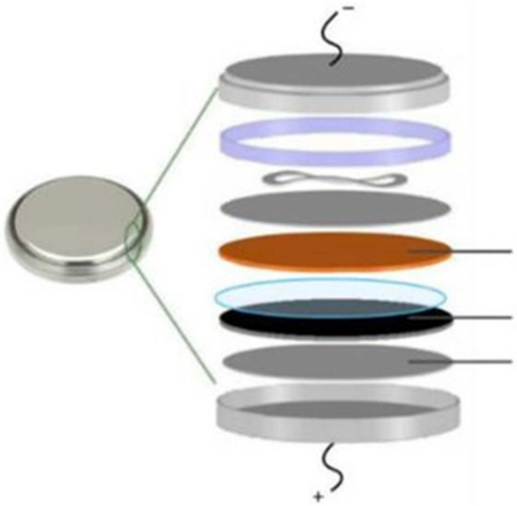
## (57) 요 약

열재생 전기화학전지에 관한 것이다. 일 구현예에서는 Na 또는 K를 포함하는 제1 전극; 하기 화학식 1로 표시되는 합금을 포함하는 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고; 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도가 동시에 변화함에 따라 전기화학 반응에 의한 전력 출력이 발생하는 열재생 전기화학전지를 제공한다:

[화학식 1] $Na_{2+x}K$

상기 화학식 1에서, $-1.5 \leq x \leq +1$이다.

*대 표 도* - 도2



(52) CPC특허분류
***H01M 4/40*** (2013.01)
***H01M 50/491*** (2021.01)
***H01M 6/164*** (2021.01)
***H01M 6/166*** (2013.01)
***H01M 6/168*** (2013.01)
***H01M 6/5038*** (2013.01)
*H01M 2004/021* (2013.01)
(72) 발명자
**최은호**
서울특별시 성동구 왕십리로 222, 505호 (사근동, 국제관)
**이윤동**
서울특별시 성동구 왕십리로 222, 505호 (사근동, 국제관)
**최원준**
서울특별시 서초구 신반포로15길 19, 106동 1401호 (반포동, 아크로리버파크)
**김상태**
서울특별시 광진구 뚝섬로56길 72, 202동 1501호(자양동, 자양동현대아파트)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

Na 또는 K를 포함하는 제1 전극;

하기 화학식 1로 표시되는 합금을 포함하는 제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고;

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도가 동시에 변화함에 따라 전기화학 반응에 의한 전력 출력이 발생하는 열재생 전기화학전지:

[화학식 1]

$Na_{2+x}K$

상기 화학식 1에서,

$-1.5 \leq x \leq +1$이다.

### 청구항 2

제1항에서,

상기 전기화학 반응은, 상기 제1 전극은 고체 상태로 유지되고 상기 제2 전극만 고-액 상전이되는 것에 기인하는 열재생 전기화학전지.

### 청구항 3

제1항에서,

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도는, 7 ℃ 미만의 온도 범위로부터 출발하여 12 ℃ 이하의 범위에 이르기까지, 동시에 변화하는 열재생 전기화학전지.

### 청구항 4

제1항에서,

상기 전해질은 칼륨 염 및 비수성 유기 용매를 포함하는 열재생 전기화학전지.

### 청구항 5

제4항에서,

상기 칼륨 염은,

$K(FSO_2)_2N$(KFSI), $K(CF_3SO_2)_2N$(KTFSI), $KPF_6$, $KBF_4$, $KClO_4$, $KCF_3SO_3$, $KC_4F_9SO_3$, $KAsF_6$, 및 $KN(C_2F_5SO_2)_2$(KBETI)를 포함하는 제1 칼륨 염; 및

$KNO_3$, 및 $KPO_2F_2$를 포함하는 제2 칼륨 염;

중에서 선택되는 적어도 하나인 열재생 전기화학전지.

**청구항 6**

제4항에서,

상기 비수성 유기 용매는,

에틸렌글리콜 디메틸에테르($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$: 모노글라임), 및 디에틸렌글리콜 디메틸에테르($CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$: 디글라임)를 포함하는 글라임계 용매; 및

다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 다이프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 및 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC)를 포함하는 카보네이트계 용매;

중에서 선택되는 적어도 하나인 열재생 전기화학전지.

**청구항 7**

제1항에서,

상기 제2 전극은 다공성 기재를 더 포함하고,

상기 화학식 1로 표시되는 합금은 상기 다공성 기재의 내부에 함침된 열재생 전기화학전지.

**청구항 8**

제7항에서,

상기 다공성 기재는,

구리 폼을 포함하는 금속 폼; 및

카본 페이퍼, 카본 클로스, 및 카본 펠트를 포함하는 다공성 카본 재료;

중에서 선택되는 적어도 하나인 열재생 전기화학전지.

**청구항 9**

제1항에서,

상기 열재생 전기화학전지는 다공성 분리막을 더 포함하고,

상기 전해질은 다공성 분리막 내부에 함침되는 열재생 전기화학전지.

**청구항 10**

제9항에서,

상기 분리막은 유리 필터, 다공성 폴리머 필름, 또는 이온 교환막인 열재생 전기화학전지.

**청구항 11**

제1항에서,

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 두께 비는 1:2 내지 2:1인 열재생 전기화학전지.

**청구항 12**

제1항에서,

상기 제1 전극 및 상기 전해질의 두께 비는 1:1 내지 250:1인 열재생 전기화학전지.

**청구항 13**

제1항에서,

상기 열재생 전기화학전지의 전체 두께는 0.1 내지 5 cm인 열재생 전기화학전지.

**청구항 14**

제1항에서,

상기 열재생 전기화학전지는 코인(coin)형 구조를 가지는 열재생 전기화학전지.

**청구항 15**

제1항에서,

상기 열재생 전기화학전지는, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 각 외측에, 온도 조절부를 더 포함하는 열재생 전기화학전지.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 열재생 전기화학전지에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0003] 온도에 따른 전기화학 반응을 응용하는 소자 중 하나로, 열전지 소자(Thermogalvanic Cell: TG Cell)가 알려져 있다.

[0004] 다만, 상기 열전지 소자는 효율(ZT)이 낮아 상용화되지 못하고 있는 문제가 있고, 여기에는 크게 두 가지 원인이 있다.

[0006] 우선, 상기 열전지 소자 분야에서, 현재까지 알려진 전극 소재의 열동력($\alpha$)이 낮다.

[0007] 상기 열전지 소자의 효율을 높이기 위해서는, 높은 열동력($\alpha$)을 발현하는 전극 소재를 적용할 필요가 있다. 현재까지 TE ($Bi_2Te_3$, $\alpha$= 0.2 mV/K), TG-Solid ($LiCoO_2$, $\alpha$= 1.2 mV/K), TG-Liquid ($Fe(CN)_6^{3-/4-}$, $\alpha$= 4.2 mV/K) 등의 전극 소재가 연구되었으나, 이들은 상기 열전지 소자의 효율을 크게 높이지 못한다.

[0009] 또한, 상기 열전지 소자의 구동 조건이 까다롭다.

[0010] 도 1에 도시한 바와 같이, 상기 열전지 소자는 저온부 전극, 고온부 전극, 및 전해질로 구성되며, 상기 두 전극의 온도차가 존재할 때 일어나는 전기화학 반응을 통해 전기를 생산하는 장치에 해당된다. 여기서, 상기 두 전

극의 온도차를 형성 및 유지하기란 기술적으로 쉽지 않다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 일 구현예는, 온도에 따른 전기화학 반응을 응용하는 소자의 새로운 구조를 제시한다.

[0013] 구체적으로, 현재까지 알려진 전극 소재보다 현저하게 높은 열동력(α)을 발현할 수 있는 소재로서 $Na_{2+x}K$계 합금을 적용하고, 상기 열전지 소자보다 용이한 조건 하에 구동되는 구조를 가지는, 신규한 열재생 전기화학전지를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0015] 열재생 전기화학전지에 관한 것이다. 일 구현예에서는 Na 또는 K를 포함하는 제1 전극; 하기 화학식 1로 표시되는 합금을 포함하는 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고; 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도가 동시에 변화함에 따라 전기화학 반응에 의한 전력 출력이 발생하는 열재생 전기화학전지를 제공한다:

[0016] [화학식 1] $Na_{2+x}K$

[0017] 상기 화학식 1에서, $-1.5 \leq x \leq +1$이다.

### 발명의 효과

[0019] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, 고-액 상전이 구간에서 현저하게 높은 열동력(α)을 발현할 수 있는 소재인 $Na_{2+x}K$계 합금을 어느 한 쪽 전극에 적용하면서, 상기 $Na_{2+x}K$계 합금과 상이한 구간에서 고-액 상전이하는 물질을 다른 한 쪽 전극에 적용한다.

[0020] 이에, 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, 상기 두 전극의 온도를 동시에 변화시키는 용이한 조건 하에, 종래 열전지 소자에 대비하여 현저하게 높은 전력 및 효율(ZT)을 발현할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은, 종래 열전지 소자의 구조 및 구동 원리를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지의 구조 및 해당 구조에서 전기화학 반응을 개략적으로 도시한 것이다.

도 3은, 특정 물질이 고체로부터 액체로 상변이하는 구간에서의 엔트로피 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는, Na 및 K의 합금에서 K의 함량 변화에 따른 고-액 상전이 그래프이다.

도 5는, 순수 Na 금속, Na 및 K의 합금 등의 온도 변화에 따른 열동력(α)을 나타내는 그래프이다.

도 6은, 실시예 1의 열재생 전기화학전지에 대해, 전지의 온도를 10 ℃로부터 출발하여 4 ℃에 이르기까지 변화(△T= 6K)시키고, 이와 독립적으로 30 ℃로부터 출발하여 10 ℃에 이르기까지 변화(△T= 20K)시키면서, 시간에 따른 출력 전압을 평가한 결과 그래프이다.

도 7은, 실시예 2의 열재생 전기화학전지에 대해, 전지의 온도를 10 ℃로부터 출발하여 4 ℃에 이르기까지 변화(△T= 6K)시키고, 이와 독립적으로 30 ℃로부터 출발하여 10 ℃에 이르기까지 변화(△T= 20K)시키면서, 시간에 따른 출력 전압을 평가한 결과 그래프이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0023] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0025] **(용어의 정의)**

[0026] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0027] "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

[0028] "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 “상에” 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0030] “층”은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.

[0031] "두께”는 예를 들어 주사전자현미경 등의 광학 현미경으로 촬영한 사진을 통해 측정한 것일 수 있다.

[0033] **(열재생 전기화학전지)**

[0034] 일 구현예는, 신규한 열재생 전기화학전지를 제공한다.

[0035] 도 2는, 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지의 구조 및 해당 구조에서 전기화학 반응, 특히 방전이 일어나는 원리를 개략적으로 도시한 것이다.

[0037] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, 온도차에 의해 발생하는 전기화학 반응을 이용하는 것이 종래 열전지 소자와의 공통점이다.

[0038] 다만, 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, 종래 열전지 소자에 대비하여, 전극 소재 및 이를 적용한 소자(전지)의 구조가 상이하다.

[0040] (1) 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, $Na_{2+x}K$계 합금을 적용한다.

[0041] 상기 $Na_{2+x}K$계 합금은 종래 열전지 소자 분야에서 알려지지 않은 전극 소재로서, 고-액 상전이 구간에서 현저하게 높은 열동력($\alpha$)을 발현할 수 있는 소재이다.

[0043] (2) 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, 비대칭 구조를 이룬다.

[0044] 종래 열전지 소자는 서로 다른 두 전극에 동일한 소재를 적용하여 대칭 구조를 이루는 반면, 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는 상기 $Na_{2+x}K$계 합금을 어느 한 쪽 전극에 적용하면서 상기 $Na_{2+x}K$계 합금과 상이한 물질을 다른 한 쪽 전극에 적용한다.

[0045] 상기 '$Na_{2+x}K$계 합금과 상이한 물질'은, 상기 $Na_{2+x}K$계 합금과 상이한 구간에서 고-액 상전이하는 물질일 수 있다.

[0047] (3) 종합적으로, 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, (1) 고-액 상전이 구간에서 현저하게 높은 열동력($\alpha$)을 발현할 수 있는 소재인 $Na_{2+x}K$계 합금을 (2) 비대칭 구조로 적용하는 것이다.

[0048] 이에 따라, 상기 두 전극의 온도를 동시에 변화시키는 용이한 조건 하에, 종래 열전지 소자에 대비하여 현저하게 높은 전력 및 효율(ZT)을 발현할 수 있다.

[0050] 이하, 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지를 더 상세히 설명한다.

[0052] $Na_{2+x}K$계 합금 (제2 전극 소재)

[0053] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지에 있어서, 상기 제2 전극은 하기 화학식 1로 표시되는 합금을 포함한다:

[0054] [화학식 1]

[0055] $Na_{2+x}K$

[0056] 상기 화학식 1에서, $-1.5 \leq x \leq +1$이다.

[0058] 일반적으로, 온도에 따른 전기화학 반응을 응용하는 소자에 있어서, 방전 전압($\triangle V$)은 온도차에 의한 화학적 포텐셜 차이에 의해 결정되는 한편, 열 전도도($\kappa$) 및 이온 전도도($\sigma$)는 상기 전해질에 의해 결정된다. 이는 하기 수학식 1에서 알 수 있다:

[0059] [수학식 1]

$$\Delta V = -\frac{1}{e}\left(\mu_M^{hot} - \mu_M^{cold}\right)$$

[0060]

[0061] 상기 수학식 1에서, e는 전자의 전하량이고; $\mu_M^{hot}$은 고온부 전극의 화학 포텐셜이고; $\mu_M^{cold}$는 저온부 전극의 화학 포텐셜이다.

[0063] 한편, 온도에 따른 전기화학 반응을 응용하는 소자에 있어서, 소자의 효율(ZT)은 열동력(thermopower, $\alpha$) 및 이온 전도도($\sigma$)에 비례하고, 열 전도도($\kappa$)에는 반비례한다. 이는 하기 수학식 2에서 알 수 있다:

[0064] [수학식 2]

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

[0065]

[0066] 상기 수학식 2에서, $\alpha$는 소자의 열동력(thermopower)이고; $\sigma$는 소자에 포함된 전해질의 이온 전도도이고; T는 상기 소자의 작동 온도이고; $\kappa$는 소자에 포함된 전해질의 열 전도도이다.

[0068] 상기 수학식 2에 따르면, 상기 온도에 따른 전기화학 반응을 응용하는 소자의 효율(ZT)을 높이기 위해서는, 높은 열동력($\alpha$)을 발현하는 전극 소재를 연구할 필요가 있다.

[0069] 현재까지 TE ($Bi_2Te_3$, $\alpha$= 0.2 mV/K), TG-Solid ($LiCoO_2$, $\alpha$= 1.2 mV/K), TG-Liquid ($Fe(CN)_6^{3-/4-}$, $\alpha$= 4.2 mV/K) 등의 전극 소재가 연구되었으나, 열전지 소자의 상용화를 위해서는 4.2 mV/K를 넘는 획기적인 열동력($\alpha$)을 발현하는 전극 소재가 필요하다.

[0071] 한편, 상기 온도에 따른 전기화학 반응을 응용하는 소자의 열동력($\alpha$)은 엔트로피 변화에 비례한다. 이는 하기 수학식 3에서 알 수 있다:

[0072] [수학식 3]

$$\alpha \propto \frac{d\Delta\mu}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial N}\right)_P$$

[0073]

[0074] 상기 수학식 3에서, $\alpha$는 상기 소자의 열동력(thermopower)이고; $\mu$는 상기 소자 전극의 화학 포텐셜이고; T는 상기 소자의 온도이고; S는 상기 소자 전극의 엔트로피이고; N은 소자 전극의 입자 수이다.

[0076] 그런데, 도 3은, 특정 물질이 고체로부터 액체로 상변이하는 구간에서의 엔트로피 변화를 나타낸 그래프이다. 도 3에 알 수 있듯이, 상기 엔트로피는 고체로부터 액체로 상변이하는 구간(이하, '고-액 상변이'로 약칭함)에서 급상승한다.

[0078] 상기 화학식 1로 표시되는 합금은, 고-액 상전이 구간에서, 적어도 4.2 mV/K를 초과하며 최대 21 mV/K에 이르는 열동력($\alpha$)을 발현할 수 있다. 이에, 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는 높은 효율(ZT)을 나타낼 수 있다.

[0080] 열재생 전기화학전지의 구동 원리 및 온도

[0081] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, 고-액 상전이 구간에서 현저하게 높은 열동력($\alpha$)을 발현할 수 있는 소재인 $Na_{2+x}K$계 합금을 어느 한 쪽 전극에 적용하면서, 상기 $Na_{2+x}K$계 합금과 상이한 구간에서 고-액 상전이하는 물질을 다른 한 쪽 전극에 적용한다.

[0082] 여기서, 상기 $Na_{2+x}K$계 합금과 상이한 구간에서 고-액 상전이하는 물질을 적용한 전극은 제1 전극이라 하고, 상기 $Na_{2+x}K$계 합금을 적용한 전극은 제2 전극이라 한다.

[0084] 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극을 포함하는 전기화학전지의 온도를 전체적으로 상승시키거나 하강시키면, 상기 두 전극의 온도가 동시에 변화할 수 있다. 이때, 상기 두 전극에 적용된 물질의 고-액 상전이 구간이 다르므로, 상기 두 전극의 온도가 동시에 변화함에 따라 상기 두 전극 사이에는 산화 환원 전위의 차이가 발생할 수 있다.

[0086] 구체적으로, 상기 제1 전극은 Na 또는 K를 포함하고, 상기 Na 또는 K는 상기 $Na_{2+x}K$계 합금의 고-액 상전이 구간에서 고체 상태로 유지된다.

[0087] 다시 말해, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극을 포함하는 전기화학전지의 온도를 전체적으로 상승시킴으로써 상기 두 전극의 온도를 동시에 상승시킬 때, 상기 제1 전극은 고체 상태로 유지되고 상기 제2 전극만 고-액 상전이될 수 있다.

[0088] 이에 기인하여, 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지에서 전기화학 반응(구체적으로, 방전)이 일어날 수 있다.

[0090] 보다 구체적으로, 7 ℃ 미만, 6 ℃ 이하, 5 ℃ 이하, 또는 4 ℃ 이하이면서 0 ℃ 이상인 온도 범위로부터 출발하여, 12 ℃ 이하, 11 ℃ 이하, 또는 10 ℃ 이하이면서 8 ℃ 이상, 또는 9 ℃ 이상인 범위에 이르기까지, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도를 동시에 변화시킬 수 있다.

[0092] 예를 들어, 4 ℃로부터 출발하여 8 ℃에 이르기까지 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도를 동시에 변화시키면, 3.4 mV/K 이상의 열동력($\alpha$)을 얻을 수 있다.

[0093] 도 4는, Na 및 K의 합금에서 K의 함량 변화에 따른 고-액 상전이 그래프이다. 또한, 도 5는, 순수 Na 금속, Na 및 K의 합금 등의 온도 변화에 따른 열동력($\alpha$)을 나타내는 그래프이다.

[0094] 특히, 상기 $Na_{2+x}K$계 합금의 녹는점이 약 7 ℃이므로, 상기 제1 전극은 상기 $Na_{2+x}K$계 합금의 녹는점 미만의 온도 범위(예컨대, 4 ℃)로 유지시키고, 상기 제2 전극은 상기 $Na_{2+x}K$계 합금의 녹는점 미만의 온도 범위로부터 출발하여 녹는점 초과의 온도 범위로 변화(예컨대, 4 ℃로부터 8 ℃로 변화)시키는 것이 바람직하다.

[0096] 특히, 상기 제1 전극 소재로 K보다는 Na를 사용할 때, 더 높은 열동력($\alpha$)을 얻을 수 있고, 후자의 열동력($\alpha$)은 5.8 mV/K 이상일 수 있다. 이는, TE ($Bi_2Te_3$, $\alpha$= 0.2 mV/K), TG-Solid ($LiCoO_2$, $\alpha$= 1.2 mV/K), TG-Liquid ($Fe(CN)_6^{3-/4-}$, $\alpha$= 4.2 mV/K) 등 종래 소재에 대비하여 높은 열동력($\alpha$)을 얻을 수 있는 경우에 해당된다.

[0097] 상기 제1 전극 소재로 K보다는 Na를 사용할 때 더 높은 열동력($\alpha$)을 얻을 수 있는 것은, 화학 포텐셜 차이에 기인한다.

[0099] 전해질

[0100] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지에 있어서, 상기 전해질은 칼륨 염 및 비수성 유기 용매를 포함할 수 있다.

[0102] 구체적으로, 상기 칼륨 염은, $K(FSO_2)_2N$(KFSI), $K(CF_3SO_2)_2N$(KTFSI), $KPF_6$, $KBF_4$, $KClO_4$, $KCF_3SO_3$, $KC_4F_9SO_3$, $KAsF_6$, 및 $KN(C_2F_5SO_2)_2$(KBETI)를 포함하는 제1 칼륨 염; 및 $KNO_3$, 및 $KPO_2F_2$를 포함하는 제2 칼륨 염 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0103] 상기 비수성 유기 용매는, 에틸렌글리콜 디메틸에테르($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$: 모노글라임), 및 디에틸렌글리콜 디메틸에테르($CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$: 디글라임) 를 포함하는 글라임계 용매; 및 다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 다이프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 및 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC)를 포함하는 카보네이트계 용매; 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0104] 상기 글라임계 용매는 상기 카보네이트계 용매에 대비하여 열 전도도($\kappa$) 및 이온 전도도($\sigma$)가 높다.

[0106] 한편, 전해질의 안정성을 위해 $C_3H_2O_3$ (vinylene carbonate), $C_3H_3FO_3$ (fluoroethylene carbonate) 등의 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0108] 열재생 전기화학전지의 구조

[0109] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지에 있어서, 상기 제2 전극은 고체로부터 액체로 상변이하는 전극이므로, 상기 제2 전극의 모양 변화를 억제하기 위해 다공성 기재 내부에 상기 제2 전극을 가둘 수 있다.

[0110] 상기 제2 전극은 다공성 기재를 더 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 합금은 상기 다공성 기재의 내부에 함침될 수 있다.

[0111] 상기 다공성 기재는 전도성이 있는 재료일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 기재는 구리 폼을 포함하는 금속 폼; 및 카본 페이퍼, 카본 클로스, 및 카본 펠트를 포함하는 다공성 카본 재료; 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 예컨대, 상기 다공성 기재는 구리(Cu) 폼일 수 있다.

[0113] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는 분리막을 더 포함하고, 상기 전해질은 분리막 내부에 함침될 수 있다. 상기 전해질은 액체이므로, 상기 액체 전해질의 모양 변화를 억제하기 위해 다공성 분리막 내부에 상기 액체 전해질을 가둘 수 있다.

[0114] 상기 분리막은 유리 필터, 다공성 폴리머 필름, 또는 이온 교환막일 수 있다.

[0116] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지에 있어서, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 두께 비는 1:2 내지 2:1일 수 있다. 또한, 상기 제1 전극 및 상기 전해질의 두께 비는 1 : 1 내지 250 : 1일 수 있다.

[0117] 상기 열전지 소자의 전체 두께는 0.1 내지 5 cm일 수 있다.

[0118] 이 범위에서 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지의 출력이 최적화될 수 있다.

[0120] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, 상기 열재생 전기화학전지는 코인(coin)형 구조를 가질 수 있다.

[0122] 일 구현예의 신규한 열재생 전기화학전지는, 상기 열재생 전기화학전지는, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 각 외측에, 온도 조절부를 더 포함할 수 있다.

[0124] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0126] **(실시예)**

[0128] **실시예 1: K (제1 전극) | $KPF_6$ in EC+DEC (전해질) | $Na_{2+x}K$ (제2 전극) 비대칭 구조의 열재생 전기화학전지**

[0129] **(1) 제1 전극(K)의 제조**

[0130] $O_2$와 $H_2O$의 농도가 0.1 ppm 이하의 환경인 글러브 박스 안에서 Na-K 합금 비율에 맞게 Na 와 K 금속을 절단하여 바이알에 넣은 뒤 40 ° C 이상으로 충분히 가열하여 균일한 합금이 만들어지도록 한다. 만들어진 합금을 300 ° C 이상의 온도로 가열하여 구리 폼과 같은 전극을 합금에 넣으면 합금이 전극에 함침된다. 함침된 전극을 상온에서 식혀 전극을 제조한다.

[0131] **(2) 제2 전극($Na_{2+x}K$)의 제조**

[0132] 제1 전극과 동일하게 전극을 제조한다.

[0133] **(3) 전해질의 제조**

[0134] 0.5 M 농도의 $KPF_6$를 상기 칼륨 염으로 사용하고, 카보네이트계 용매로서 EC:DEC=1:1(v:v)를 사용하여, 전해질을 제조하였다.

[0135] **(4) 열전지 소자의 조립**

[0136] 상기 제1 전극(K), 상기 제2 전극($Na_2K$), 및 전해질을 코인 셀 형태로 적층하고 소자화한 뒤, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 각 외측에 온도 조절부를 배치하고, 최종적으로 열전대 온도 측정 장치를 부착하여, 코인형 열재생 전기화학전지를 완성하였다.

[0138] **실시예 2: Na (제1 전극) | $KPF_6$ in EC+DEC (전해질) | $Na_2K$ (제2 전극) 비대칭 구조의 열재생 전기화학전지**

[0139] 상기 실시예 1로부터 상기 제2 전극 조성을 Na로 변경하여, 실시예 2의 열재생 전기화학전지를 완성하였다.

[0141] **실시예 3: K (제1 전극) | $KPF_6$ in DMC (전해질) | $Na_2K$ (제2 전극) 비대칭 구조의 열재생 전기화학전지**

[0142] 상기 실시예 1로부터 전해질 용매를 DMC로 변경하여, 실시예 3의 열재생 전기화학전지를 완성하였다.

[0144] **실시예 4: K (제1 전극) | KFSI in DEGDME (전해질) | $Na_2K$ (제2 전극) 비대칭 구조의 열재생 전기화학전지**

[0145] 상기 실시예 1로부터 칼륨 염을 $K(FSO_2)_2N$(KFSI)로 변경하고, 용매를 디에틸렌글리콜 디메틸에테르($CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$: 디글라임)로 변경하여, 실시예 4의 열재생 전기화학전지를 완성하였다.

[0147] **실시예 5: $NaK_2$ (제1 전극) | KFSI in DEGDME (전해질) | $Na_2K$ (제2 전극) 비대칭 구조의 열재생 전기화학전지**

[0148] 상기 실시예 1로부터 칼륨 염을 $K(FSO_2)_2N$(KFSI)로 변경하고, 용매를 디에틸렌글리콜 디메틸에테르($CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$: 디글라임)로 변경하고, 제1 전극을 $NaK_2$ 합금으로 변경하여, 실시예 5의 열재생 전기화학전지를 완성하였다.

[0150] **(비교예)**

[0152] **비교예 1: $Na_2K$ (제1 전극) | $NaClO_4$ in EC+DEC (전해질) | $Na_2K$ (제2 전극) 대칭 구조의 열재생 전기화학전지**

[0153] 상기 실시예 1로부터 상기 제1 전극 조성을 $Na_2K$로 변경하고, 전해질은 1M $NaClO_4$ in EC:DEC=3:7(v:v)로 변경하여, 비교예 1의 열재생 전기화학전지를 완성하였다.

[0155] **비교예 2: $(Fe(CN)_6)^{3-}$ (제1 전극) | $KPF_6$ in EC+DEC (전해질)| $Fe(CN)_6^{4-}$ (제2 전극) 비대칭 구조의 열재생 전기화학전지**

[0156] 상기 실시예 1로부터 제2 전극의 조성을 $KNiFe(CN)_6$로 변경하여, 비교예 2의 열재생 전기화학전지를 완성하였다.

[0158] **평가예: 전지의 온도 변화에 따른 출력 전압 및 열동력**

[0159] 실시예 1의 열재생 전기화학전지에 대해, 전지의 온도를 저온 영역 10 ℃로부터 출발하여 4 ℃에 이르기까지 변화(△T= 6K)시키고, 이와 독립적으로 고온 영역인 30 ℃로부터 출발하여 8, 10 ℃에 이르기까지 변화(△T= 22, 20K)시키면서, 시간에 따른 출력 전압을 평가하였다. 그 평가 결과는 도 6 및 7에 나타내었다.

[0161] 도 6 및 7의 결과를 $\alpha = dV/dT$ 를 이용하여 열동력($\alpha$)을 구할 수 있다.

[0162] 구체적으로, 실시예 1의 열재생 전기화학전지에 대해, 전지의 온도를 30 ℃로부터 출발하여 10 ℃에 이르기까지 변화(△T= 20K)시키면 열동력( $\alpha$ )이 0.5 mV/K이고; 10 ℃로부터 출발하여 4 ℃에 이르기까지 변화(△T= 6K)시키키면 열동력( $\alpha$ )이 3.4 mV/K이다.

[0163] 또한, 실시예 2의 열재생 전기화학전지에 대해, 전지의 온도를 30 ℃로부터 출발하여 8 ℃에 이르기까지 변화(△T= 22K)시키면 열동력( $\alpha$ )이 0.7 mV/K이고; 10 ℃로부터 출발하여 4 ℃에 이르기까지 변화(△T= 6K)시키키면 열동력( $\alpha$ )이 3.4 mV/K이다.

[0165] 나아가, 실시예 1 내지 5, 비교예 1 및 2의 각 열재생 전기화학전지에 대해, 전지의 온도를 변화시키면서, $\alpha = dV/dT$ 를 이용하여 열동력( $\alpha$ )을 구하여 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0167]

| | 제1 전극 | 전해질 | 제2 전극 | *a1* | *a2* |
|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | K | $KPF_6$ in EC+DEC | $Na_2K$ | 3.4 mV/K *@ (10) →(4) ℃ (△T= 6K)* | 0.5 mV/K *@ (30 ) →(10) ℃) (△T= 20K)* |
| 실시예 2 | Na | $KPF_6$ in EC+DEC | $Na_2K$ | 5.8 mV/K *@ (10) →(4) ℃ (△T= 6K)* | 0.7 mV/K *@ (30 ) →(8) ℃) (△T= 22K)* |
| 실시예 3 | K | $KPF_6$ in EC+DEC | $Na_2K$ | 4.78 mV/K *@ (10) →(4) ℃ (△T= 6K)* | 0.87 mV/K *@ (30 ) →(10) ℃) (△T= 20K)* |
| 실시예 4 | K | KFSI in DEGDME | $NaK_2$ | 1.7 mV/K *@ (0) →(-10) ℃ (△T= 10K)* | 0.2 mV/K *@ (30 ) →(10) ℃) (△T= 20K)* |
| 실시예 5 | $Na_2K$ | KFSI in DEGDME | $NaK_2$ | 1.5 mV/K @ (0) →(-10) ℃ (△T= 10K) | 0.4 mV/K @ (30 ) →(20) ℃) (△T= 10K) |
| 비교예 1 | $Na_2K$ | $KPF_6NaClO4$(EC:DEC) | $Na_2K$ | 0.3 mV/K *@ (10) →(4) ℃ (△T= 6K)* | 0.1 mV/K *@ (30 ) →(10) ℃) (△T= 20K)* |
| 비교예 2 | K | KFSI in DEGDME | $KNiFe(CN)_6$ | 0.2 mV/K *@ (10) →(4) ℃ (△T= 6K)* | 0.3 mV/K *@ (30 ) →(10) ℃) (△T= 20K)* |

[0168] 상기 표 1에 따르면, 전지의 온도 변화가 동일한 경우, 비교예 1 및 2 대비 실시예 1 내지 5의 열동력( $\alpha$ )이 높다.

[0169] Na 또는 K 금속을 대칭 구조로 적용한 비교예 1 및 2에 대비하여, $Na_{2+x}K$계 합금(제2 전극)을 Na 또는 K 금속(제1 전극)과 조합하여 비대칭 구조로 적용한 실시예 1 내지 5의 열동력( $\alpha$ )이 높다. 이는 대칭 전극의 경우 전극 사이의 열동력 차이가 없어서 전극의 열동력에 의한 열동력이 상쇄되고 비대칭 전극의 경우 각 전극의 열동력 차이가 커지기 때문이다.

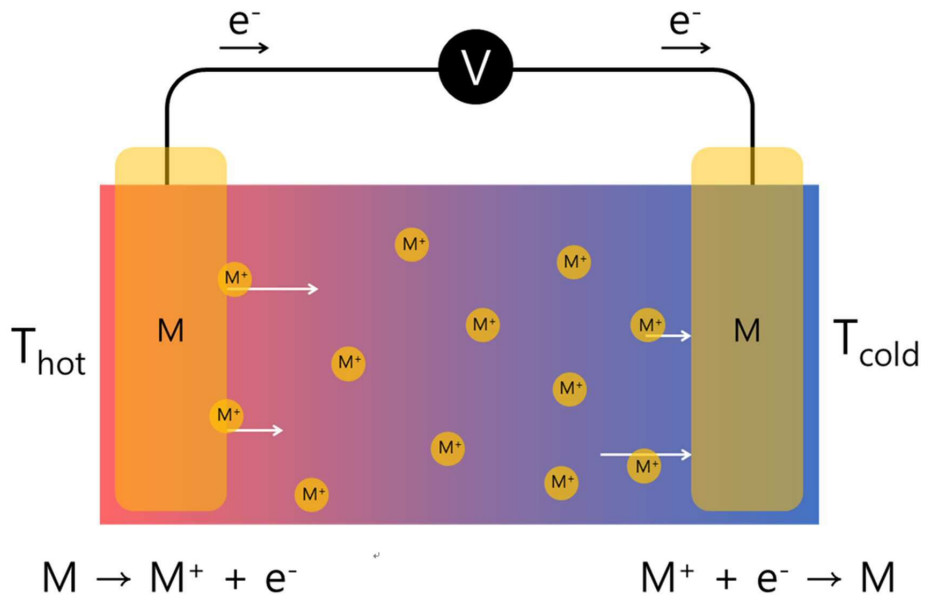
[0171] 한편, $Na_{2+x}K$계 합금(제2 전극)을 Na 또는 K 금속(제1 전극)과 조합하여 비대칭 구조로 적용한 실시예 1 내지 5에 있어서도, 전해질의 종류나 전지의 온도 변화에 따라 열동력( $\alpha$ )이 달라질 수 있다.

[0172] 특히, 상기 $Na_{2+x}K$계 합금의 녹는점이 약 7 ℃ 미만의 온도 범위로부터 출발하여 녹는점 초과의 온도 범위로 변화(예컨대, 4 ℃로부터 8 ℃로 변화)시키는 것이 바람직하다.

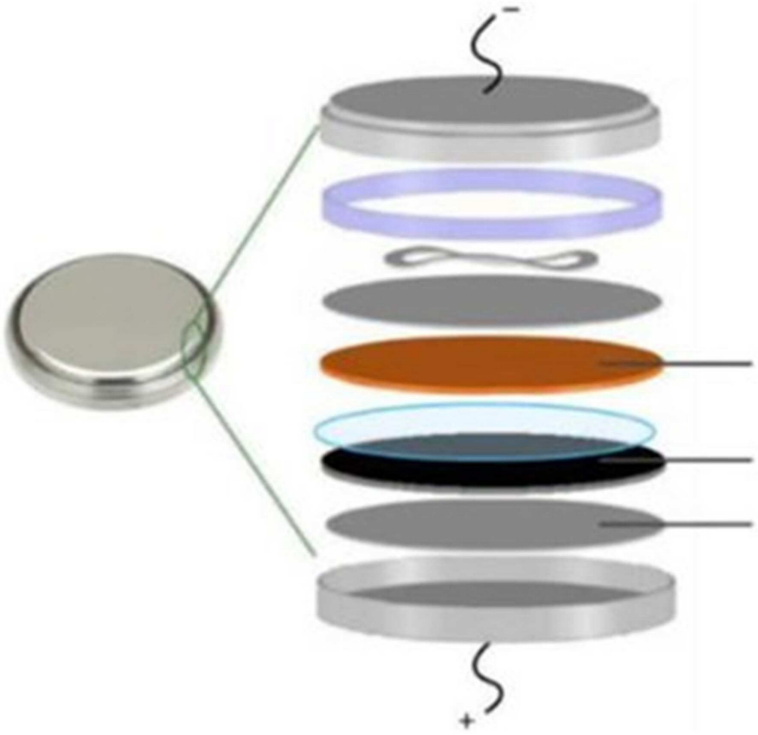
[0174] 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

## 도면

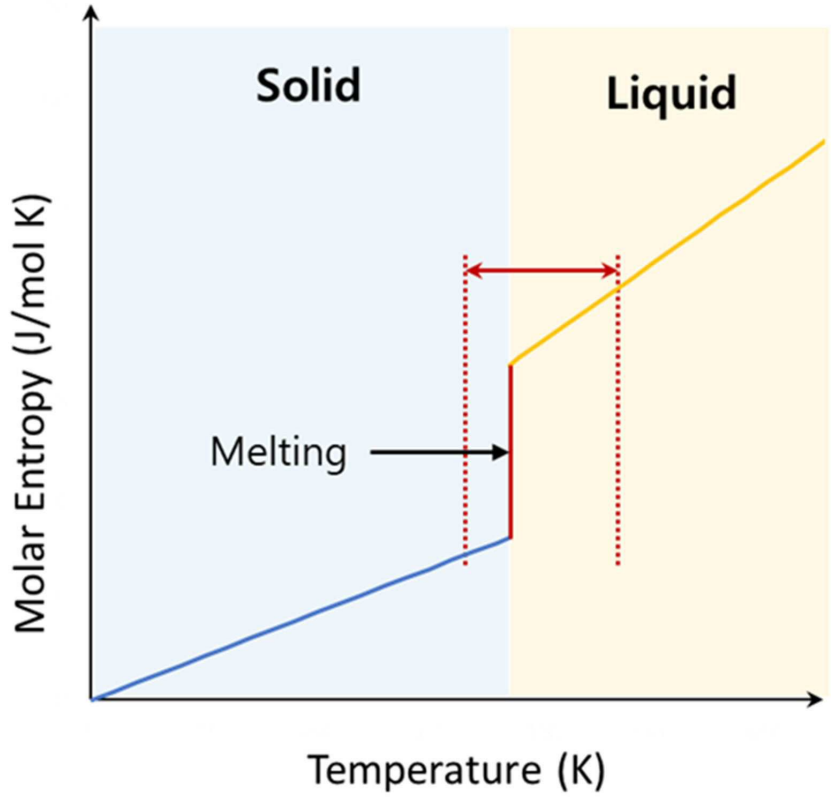
### 도면1



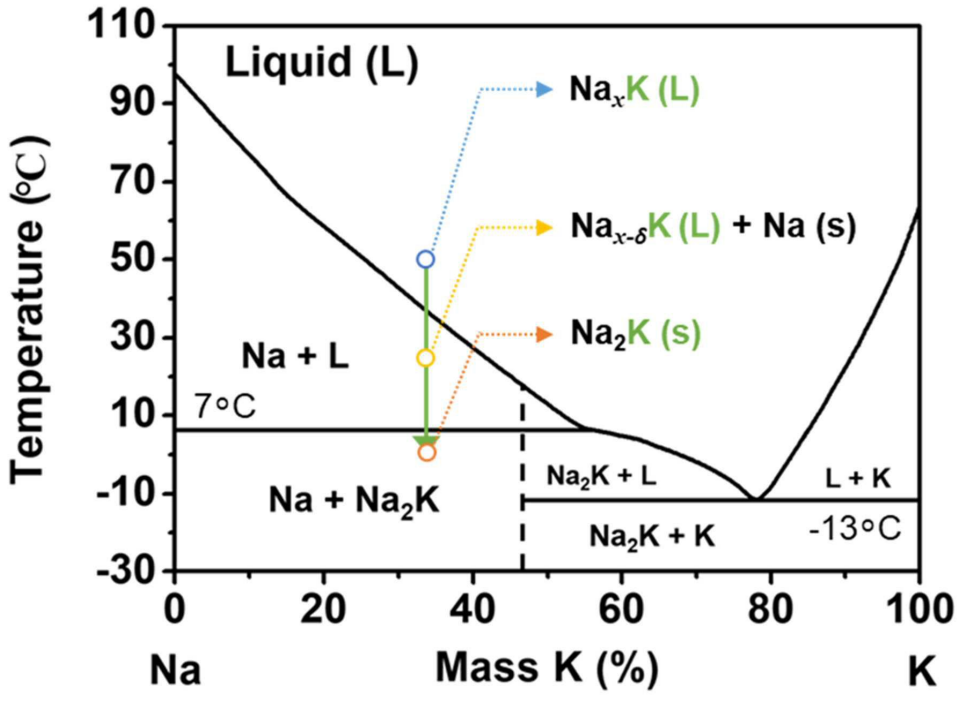

### 도면2



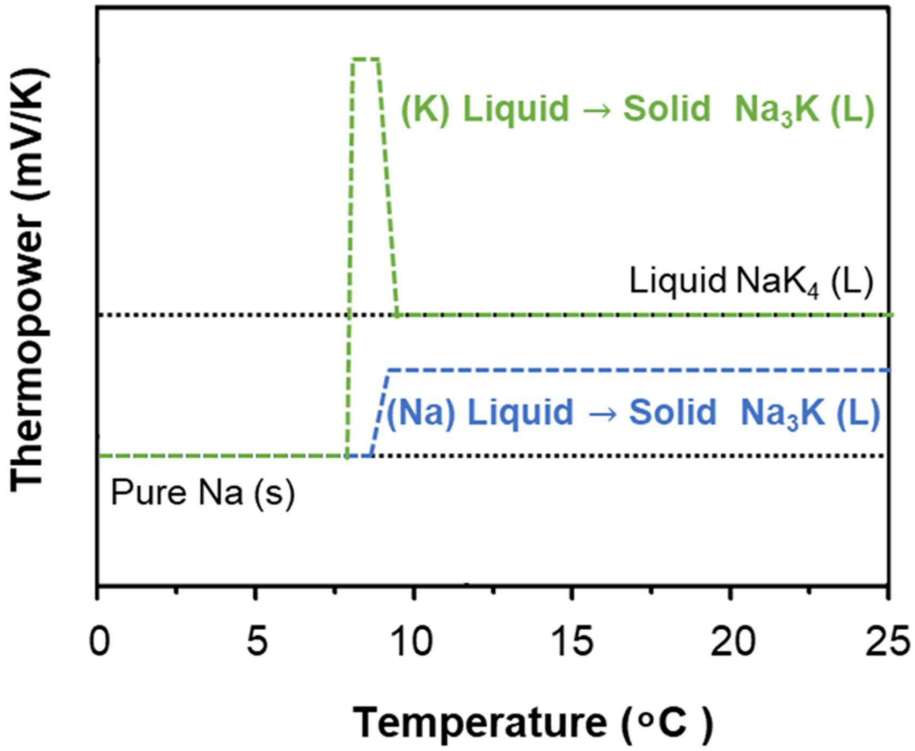
도면3


Solid
Liquid
Molar Entropy (J/mol K)
Melting
Temperature (K)

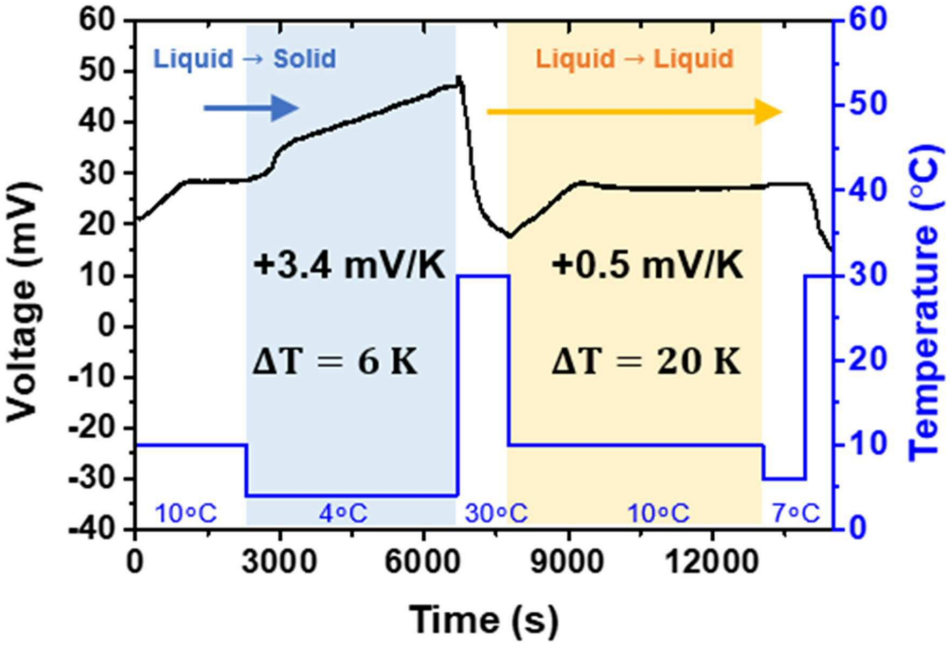
도면4


Liquid (L)
$Na_xK$ (L)
$Na_{x-\delta}K$ (L) + Na (s)
$Na_2K$ (s)
Na + L
7°C
Na + $Na_2K$
$Na_2K$ + L
L + K
$Na_2K$ + K
-13°C
Temperature (°C)
110
90
70
50
30
10
-10
-30
0
20
40
60
80
100
Na
Mass K (%)
K

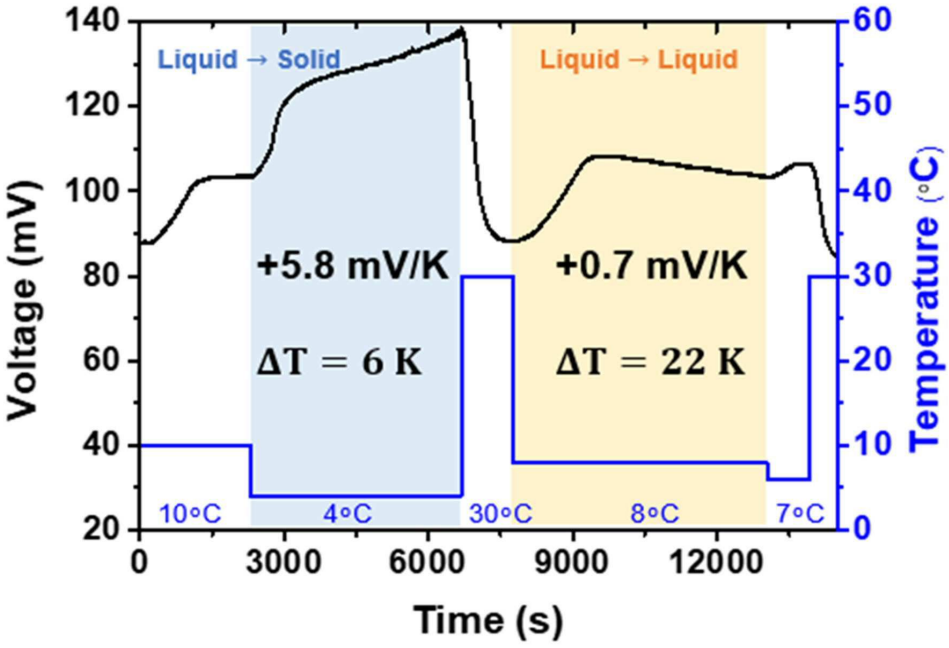
도면5


Thermopower (mV/K)
(K) Liquid → Solid Na3K (L)
Liquid NaK4 (L)
(Na) Liquid → Solid Na3K (L)
Pure Na (s)
0
5
10
15
20
25
Temperature (°C )

도면6


Liquid → Solid
Liquid → Liquid
+3.4 mV/K
ΔT = 6 K
+0.5 mV/K
ΔT = 20 K
10°C
4°C
30°C
10°C
7°C
Voltage (mV)
Temperature (°C)
Time (s)

도면7


Liquid → Solid
Liquid → Liquid
+5.8 mV/K
ΔT = 6 K
+0.7 mV/K
ΔT = 22 K
10°C
4°C
30°C
8°C
7°C
Voltage (mV)
Temperature (°C)
Time (s)
140
120
100
80
60
40
20
60
50
40
30
20
10
0
0
3000
6000
9000
12000