

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0114219

(43) 공개일자 2022년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/52 (2014.01) *C09D 11/033* (2014.01)*C09D 11/037* (2014.01) *H01L 35/02* (2006.01)*H01L 35/32* (2021.01) *H01L 35/34* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09D 11/52 (2013.01)*C09D 11/033* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0017456

(22) 출원일자 2021년02월08일

심사청구일자 2021년02월08일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

손재성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이정수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

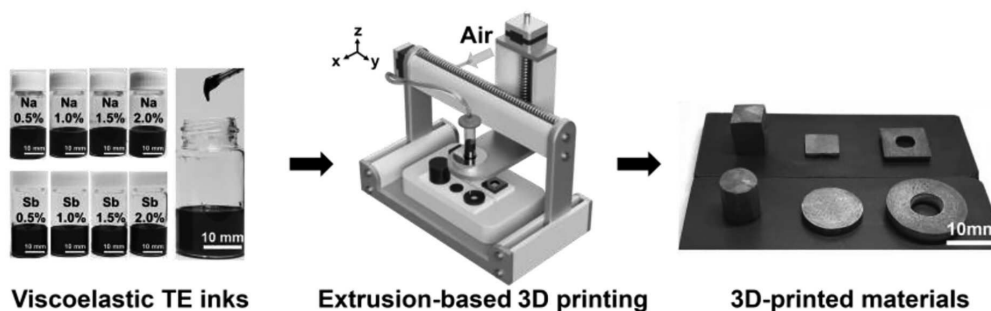
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 열전 소재용 잉크 및 이를 사용하여 제조된 열전 소재

(57) 요약

본 발명은 열전 소재용 잉크 및 이를 사용하여 제조된 열전 소재에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 도펀트가 도핑된 PbTe 합금을 포함하는, 열전 입자; 및 용매;를 포함하고, 상기 도펀트는, Na, K, Tl Sb, Bi, I 및 La로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 열전 소재용 잉크를 제공한다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C09D 11/037 (2013.01)

H01L 35/02 (2013.01)

H01L 35/32 (2013.01)

H01L 35/34 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

도펀트가 도핑된 PbTe 합금을 포함하는, 열전 입자; 및
용매;를 포함하고,
상기 도펀트는, Na, K, Tl Sb, Bi, I 및 La로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,
열전 소재용 잉크.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 열전 입자는, 하기 화학식 1로 표시되는 것인,
열전 소재용 잉크:
[화학식 1]
 $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{Te}$ ($0.001 \leq x \leq 0.1$)
상기 M은, Na, K, Tl Sb, Bi, I 또는 La이다.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 용매는,
글리세롤, 에틸렌 글리콜 또는 이 둘;을 모두 포함하는 것인,
열전 소재용 잉크.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 열전 소재용 잉크는, 콜로이드 상태이고,
0.01 rad/s 내지 1,000 rad/s의 각진동수에서, 동적 점도(η')가 10 Pa · s 내지 10^6 Pa · s인 것인,
열전 소재용 잉크.

청구항 5

제1항에 있어서,
불순물-프리인 것인,
열전 소재용 잉크.

청구항 6

제1항에 있어서,
Te 분말;을 더 포함하고,
상기 Te 분말의 함량은, 0.1 중량% 내지 10 중량%인 것인,
열전 소재용 잉크.

청구항 7

제1항의 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 인쇄된,
열전 소재.

청구항 8

제7항에 있어서,
500 K 내지 800 K의 온도범위에서,
열전 성능 지수(ZT)가 0.8 내지 1.4인 것인,
열전 소재.

청구항 9

제7항에 있어서,
상온에서 전기 전도도가 10^4 S/m 내지 10^6 S/m인 것인,
열전 소재.

청구항 10

제7항에 있어서,
300 K 내지 800 K의 온도범위에서,
열전도율이 $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 내지 $3.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 인 것인,
열전 소재.

청구항 11

제7항에 있어서,
상기 열전 소재는, 상기 3D 프린팅 방식으로 인쇄된 후, 건조 및 열처리된 것인,
열전 소재.

청구항 12

전극부; 세라믹 필러; 및 제7항의 열전 소재를 포함하는 열전부;를 포함하는,

열전 발전기.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 열전부의 온도차 (ΔT)가 300 K일 때,

최대 전압이 80 mV 이상이고, 최대 전력 밀도는 150 mW/cm^2 이상인 것인,

열전 발전기.

청구항 14

제12항에 있어서,

파이프형인 것인,

열전 발전기.

청구항 15

제14항의 열전 발전기를 포함하는,

열전 파이프.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전 소재용 잉크 및 이를 사용하여 제조된 열전 소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 세계 인구 증가와 개발 도상국의 생활 수준 향상으로 인해 세계 에너지 수요가 크게 증가하고 있으나, 현재 전 세계 에너지 소비의 80 % 이상이 고갈 위험이 있는 화석 연료를 사용하고 있어 대체 에너지에 대한 중요성이 점차 커지고 있다.

[0004] 이에 따라 태양광, 풍력, 바이오 매스 등을 비롯한 신재생 에너지 기술이 꾸준히 관심 받고 있으며, 또 하나의 유망한 잠재적 에너지원으로 열에너지를 이용하여 전기를 생산할 수 있는 열전 발전 기술이 주목받고 있다.

[0005] 열전 발전 기술은 재료 안에서 온도 차이가 발생할 때 금속 및 반도체에서 전하 캐리어의 확산으로 전기 에너지가 생산되는 현상인 제백효과(Seebeck effect)를 기초 원리로 한다. 이는 친환경적인 고체 발전 방식으로 발전 시스템이 간단하고 기계적 부품의 움직임 없이 발전할 수 있으며, 폐열을 활용할 수 있을 뿐만 아니라 가정용에서 산업용까지 응용 분야가 광범위한 장점이 있다.

[0006] 우리나라의 경우 매년 1000만 석유환산톤(Ton of oil equivalent, TOE) 이상의 폐열이 발생하는데, 열전 발전 기술을 적용할 경우 발생하는 폐열을 전기에너지로 전환하여 사용할 수 있다.

[0007] 특히, 수송기기의 엔진, 대형 플랜트 배기관의 온도 대역은 400 ℃ 내지 800 ℃에 달하여 중-고온 대역의 폐열이 발생하므로, 이를 활용하기 위해서는 중-고온 대역에서 고효율을 갖는 열전 발전 기술이 필요하다.

[0008] 한편, 기존의 열전 발전기는 핫 프레스 및 다이싱 공정을 통해 제조되어 일반적으로 판상형 구조를 가지고 있다. 따라서 파이프형태와 같은 열원에서 열전 발전을 하기 위해 프레스를 통한 접합 공정을 사용하여 발전기를 부착하여야 하는데, 이는 전체 시스템을 매우 복잡하고 비효율적으로 만든다.

- [0009] 또한, 일부 연구에서는 열전 소재의 형상을 제어하여 파이프 위에 부착하는 방법을 제시하고 있으나, 이러한 방법은 파이프와 열전 발전기 사이에 발생하는 열저항으로 인해 열전 소재 내의 온도차가 줄어들어 발전 효율이 낮아지는 문제점이 존재한다.
- [0010] 따라서, 중-고온 폐열을 이용하는 열전 발전 기술에 적용될 수 있고, 열전 발전기에 적용 시 열원과의 열저항을 최소화할 수 있는 형태의 열전 소재의 개발이 필요하다.
- [0011] 진술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 중-고온에서 높은 열전 성능을 갖고, 다양한 형상으로 구현될 수 있는 열전 소재 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 일 측면은, 도펀트가 도핑된 PbTe 합금을 포함하는, 열전 입자; 및 용매;를 포함하고, 상기 도펀트는, Na, K, Tl Sb, Bi, I 및 La로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 열전 소재용 잉크를 제공한다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 입자는, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0018] [화학식 1]
- [0019] $Pb_{1-x}M_xTe$ ($0.001 \leq x \leq 0.1$)
- [0020] 여기서, 상기 M은, Na, K, Tl Sb, Bi, I 또는 La이다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 용매는, 글리세롤, 에틸렌 글리콜 또는 이 둘;을 모두 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, 콜로이드 상태이고, 0.01 rad/s 내지 1,000 rad/s의 각진동수에서, 동적 점도(η')가 10 Pa·s 내지 10^6 Pa·s인 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, 불순물-프리인 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, Te 분말;을 더 포함하고, 상기 Te 분말의 함량은, 0.1 중량% 내지 10 중량%인 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 측면은, 상기 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 인쇄된, 열전 소재를 제공한다.
- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 500 K 내지 800 K의 온도범위에서, 열전 성능 지수(ZT)가 0.8 내지 1.4인 것일 수 있다.
- [0027] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 상온에서 전기 전도도가 10^4 S/m 내지 10^6 S/m인 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 300 K 내지 800 K의 온도범위에서, 열전도율이 $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 내지 $3.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 인 것일 수 있다.
- [0029] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 상기 열전 소재는, 정육면체, 직육면체, 실린더, 플레이트, 디스크, 천공 플레이트 또는 튜브 형상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0030] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 상기 3D 프린팅 방식으로 인쇄된 후, 건조 및 열처리된 것일 수

있다.

- [0031] 본 발명의 다른 측면은, 전극부; 세라믹 필러; 및 상기 열전 소재를 포함하는 열전부;를 포함하는, 열전 발전기를 제공한다.
- [0032] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 발전기는, 상기 열전부의 온도차 (ΔT)가 300 K일 때, 최대 전압이 80 mV 이상이고, 최대 전력 밀도는 150 mW/cm^2 이상인 것일 수 있다.
- [0033] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 발전기는, 파이프형인 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 파이프형 열전 발전기를 포함하는, 열전 파이프를 제공한다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 따른 열전 소재용 잉크는, 도펀트로 도핑된 PbTe 합금을 포함하는 열전 입자를 사용함으로써, 유변학적 개질제의 첨가없이 점탄성 콜로이드 상태로 구현될 수 있으며, 3D 프린팅에 적용되어 프린팅 후에도 전기적 특성을 유지할 수 있고, 불순물을 포함하지 않아 열전 소재의 성능 저하를 발생시키지 않는 효과가 있다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따른 열전 소재는, 유변학적 특성이 제어된 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 제조됨으로써, 다양한 형상으로 구현될 수 있어 우수한 열전 성능을 나타내며, 특히, 중-고온 온도 영역에서 높은 열전 성능을 나타내는 효과가 있다.
- [0038] 나아가, 본 발명에 따른 열전 발전기는, 열원과의 열저항을 최소화할 수 있는 형태의 열전 소재를 사용함으로써, 높은 열전 효율을 갖는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은, 도핑 함량이 다른 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 제조되는 열전 소재의 제조 과정을 간략히 보여주는 이미지이다.
- 도 2는, Na 및 Sb 함량에 따른 열전 소재용 잉크의 ζ 전위 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은, 도핑되지 않은 PbTe 입자를 사용한 잉크, Na 도핑(1.5 몰%)된 PbTe 입자를 사용한 잉크 및 Sb 도핑(1.5 몰%)된 PbTe 입자를 사용한 잉크의 동적 점도 (η') 곡선이다.
- 도 4는, $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{Te}$ ($\text{M} = \text{Na}$ 또는 Sb , $0.5 \text{ 몰\%} \leq x \leq 2 \text{ 몰\%}$)로 구성된 잉크의 항복 응력을 나타낸 것이며, 삽입된 그림은 잉크의 시작 응력(onset stress)를 나타낸다.
- 도 5는, 점탄성 콜로이드를 생성하는 Na 및 Sb 도핑된 PbTe 입자의 도핑 유도 표면 전하를 보여주는 개략도이다.
- 도 6은, 도핑 및 도핑되지 않은 PbTe 잉크로 구성된 3D 스택킹 양상을 보여주는 사진이다.
- 도 7은, $\text{Pb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{Te}$ 열전 잉크의 인쇄선을 보여주는 광학 현미경 이미지이다.
- 도 8은, 3D 프린팅된 열전 소재($\text{Pb}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{Te}$ 및 $\text{Pb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{Te}$)의 XRD 패턴이다.
- 도 9는, 3D 프린팅된 열전 소재($\text{Pb}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{Te}$)의 SEM 이미지이다.
- 도 10은, 3D 프린팅된 열전 소재($\text{Pb}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{Te}$)의 SEM 이미지이다.
- 도 11은, 도핑 함량이 다른 열전 입자를 사용한 열전 잉크로 제조된 열전 소재의 열전 성능 지수(ZT)를 나타낸 것이다.
- 도 12는, 도핑 함량이 다른 열전 입자를 사용한 열전 잉크로 제조된 열전 소재의 전기 전도도를 나타낸 것이다.
- 도 13은, 도핑 함량이 다른 열전 입자를 사용한 열전 잉크로 제조된 열전 소재의 Seebeck 계수를 나타낸 것이다.

도 14는, 도핑 함량이 다른 열전 입자를 사용한 열전 잉크로 제조된 열전 소재의 열전도도를 나타낸 것이다.

도 15는, 3D 프린팅된 열전 튜브의 정면, 구성 요소 및 이를 통해 제조된 튜브형 열전 발전기의 개략적인 모델을 나타낸 것이다.

도 16은, 열전 튜브의 전력 측정 설정을 나타낸 그림이다.

도 17은, 온도차에 따른 열전 튜브의 출력 전압 및 전력을 나타낸 그래프이다.

도 18은, 상이한 온도차 하에서 보고된 최신 관형 열전 발전기와 현재 열전 튜브의 전력 밀도를 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0043] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0044] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0045] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속" 된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0046] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0048] 본 발명은, 삼성미래기술육성사업(유변 제어를 통한 초고성능 자유형상 열전 소재 및 열원 일체형 발전 모듈 개발, SRFC-MA1801-05, 2018.06.01 ~ 2021.05.31)에 관련된 것이다.
- [0050] 본 발명의 일 측면은, 도펀트가 도핑된 PbTe 합금을 포함하는, 열전 입자; 및 용매;를 포함하고, 상기 도펀트는, Na, K, Tl Sb, Bi, I 및 La로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 열전 소재용 잉크를 제공한다.
- [0051] 본 발명에 따른 열전 소재용 잉크는, 도펀트로 도핑된 PbTe 합금을 포함하는 열전 입자를 사용함으로써, 유변학적 개질제와 같은 첨가제 없이도 점탄성 콜로이드 상태로 구현될 수 있어 3D 프린팅에 적용 가능하며, 프린팅 후에도 전기적 특성을 유지할 수 있는 효과가 있다.
- [0052] 또한, 불순물을 포함하지 않아 이로부터 제조된 열전 소재의 성능을 향상시킬 수 있는 특징이 있다.

- [0053] 최근 열전 소재와 관련된 연구는, 실온 근처에서 가장 높은 열전 성능 지수를 나타내는 재료, 예를 들면, Bi_2Te_3 기반 재료에 초점이 맞추어져 있으나, 일반적으로 600 °C 내지 800 °C의 온도에서 배출되는 배기가스와 같은 열원에 적용하기 위해서는, 중-고온에서 작동 가능한 열전 소재가 필요하다.
- [0054] 일반적으로, PbTe 기반의 열전 입자는, 중-고온 대역에서 열전 발전 효율이 높은 특징을 가지고 있어, 특히, 중-고온 대역(400 °C 내지 800 °C)의 열전 발전 기술의 열전 소재로 사용되기에 적합할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 열전 입자는, 도펀트가 도핑된 PbTe 기반의 열전 입자로, 도펀트가 PbTe 입자 표면에 분포되어 표면 전하를 유도함으로써, 열전 소재용 잉크의 점탄성을 향상시킬 수 있다.
- [0056] 또한, 표면 전하가 유도된 열전 입자 간 상호 작용으로 인해 콜로이드가 동역학적으로 안정됨으로써, 노즐을 통한 토출 시 잉크의 지속적인 흐름을 보장할 수 있다.
- [0057] 즉, 도펀트로 도핑된 PbTe 합금을 포함하는 열전 입자는, 콜로이드 상태의 열전 소재용 잉크의 점탄성 및 안정성을 모두 향상시키는데 핵심적인 요소일 수 있다.
- [0058] 상기 점탄성은, 힘이 가해졌을 때 액체 성징과 고체 성질이 동시에 나타나는 현상을 의미할 수 있다.
- [0059] 나아가, 본 발명에 따른 열전 소재용 잉크는, 첨가제를 사용하지 않기 때문에, 첨가제 사용으로 인해 발생하는 소결 지연, 최종 제품의 조성 변화 및 이에 따른 성능 저하 문제를 발생시키지 않는다.
- [0061] 상기 도펀트는, p 형 도펀트 또는 n 형 도펀트일 수 있다.
- [0062] 일 실시형태에 따르면, 상기 p 형 도펀트는, Na, K 또는 Tl을 포함할 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 따르면, 상기 n 형 도펀트는, Sb, Bi, I 또는 La을 포함할 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 따르면, 상기 도펀트의 함량을 변화시켜 열전 소재용 잉크의 유변학적 특성을 제어할 수 있는 것일 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 따르면, 상기 도펀트의 함량은, 상기 열전 소재용 잉크 중, 0.01 중량 % 내지 1 중량 %인 것일 수 있다.
- [0066] 만일, 상기 도펀트의 함량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 점탄성이 떨어져 프린팅 공정 중 구조가 붕괴되는 한 문제점이 발생할 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 소결 공정 후 석출상이 생겨 열전성능의 감소가 한 문제점이 발생할 수 있다.
- [0068] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 입자는, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0069] [화학식 1]
- [0070] $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{Te}$ ($0.001 \leq x \leq 0.1$)
- [0071] 여기서, 상기 M은, Na, K, Tl, Sb, Bi, I 또는 La이다.
- [0072] 상기 M은 도펀트를 의미한다.
- [0073] 상기 화학식 1에서, 상기 x는, 0.001 내지 0.1인 것일 수 있고, 바람직하게는, 0.005 내지 0.05인 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 0.005 내지 0.02인 것일 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 따르면, 상기 용매는, 글리세롤, 에틸렌 글리콜 또는 이 둘;을 모두 포함하는 것일 수 있다.
- [0076] 상기 용매는, 열전 소재용 잉크가 적절한 수준의 점탄성을 확보할 수 있도록 한다.
- [0077] 일 실시형태에 따르면, 상기 용매는, 상기 열전 입자 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 200 중량부일 수 있고, 바람직하게는, 70 중량부 내지 150 중량부일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 80 중량부 내지 120 중량부일 수 있다.
- [0078] 만일, 상기 용매의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 열전 소재용 잉크의 점도가 너무 높아지거나 너무 낮아져

3D 프린팅에 의한 적층이 어려울 수 있다.

- [0080] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 입자의 표면 전하 밀도는, $1.0 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ 내지 $1.5 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ 인 것일 수 있다.
- [0081] 상기 열전 입자의 표면 전하 밀도는, 폴리스티렌-라텍스 (PSL), 산화 그래핀 (GO), 환원 산화 그래핀 (rGO) 및 나노 입자와 같은 다른 안정한 콜로이드 입자에서 보고된 것과 유사한 것일 수 있다.
- [0082] 즉, 본 발명에 따른 열전 입자는, 상기 범위의 표면 전하 밀도를 가짐으로써, 정전기 반발에 의해 분산 안정성 및 정전기적 안정성이 우수한 효과를 가질 수 있다. 또한, 장기 보존 시에도 잉크 내 입자의 침전이 발생하지 않을 수 있다.
- [0084] 일 실시형태에 따르면, 도핑으로 유도된 표면 전하는, 표면에서 Pb^{2+} 원자를 Na^+ 또는 Sb^{3+} 로 대체하여 생성된 전하 불균형에 기인한 것일 수 있다.
- [0085] 상기 표면 전하가 유도된 열전 입자는, 콜로이드 안정성을 가지며 열전 소재용 잉크의 점탄성을 향상시키는 효과가 있다.
- [0087] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, 콜로이드 상태이고, 0.01 rad/s 내지 1,000 rad/s의 각진동수에서, 동적 점도(η')가 10 Pa·s 내지 10^6 Pa·s인 것일 수 있다.
- [0088] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, 0.01 rad/s 내지 1.00 rad/s의 각진동수에서, 동적 점도(η')가 10^4 Pa·s 내지 10^6 Pa·s인 것일 수 있다.
- [0089] 본 발명에 따른 열전 소재용 잉크는, 도펀트가 도핑된 열전 입자를 포함함으로써, 도펀트가 도핑되지 않은 열전 입자를 포함하는 잉크와 비교하여 높은 동적 점도(η')를 갖는다.
- [0090] 즉, 본 발명에 따른 열전 소재용 잉크는, 콜로이드 안정성 및 유동성이 우수하여 3D 프린팅 방식에 적용되기에 적합한 특성을 갖는다. 또한, 이를 사용하여 3D 프린팅에 의해 인쇄된 열전 소재의 구조 유지력을 확보할 수 있다.
- [0092] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, 바인더-프리(binder-free)인 것일 수 있다.
- [0093] 본 발명에 따른 열전 소재용 잉크는, 별도의 유기 또는 무기 바인더를 포함하지 않으면서 점탄성을 구현할 수 있는 특징이 있다.
- [0094] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, 불순물-프리(impurities-free)인 것일 수 있다.
- [0095] 본 발명에 따른 열전 소재용 잉크는, 바인더와 같은 첨가제를 사용하지 않음으로써, 불순물이 발생하지 않아 불순물로 인한 성능 저하 현상을 방지할 수 있다.
- [0096] 상기 불순물은, PbTe, 도펀트 및 용매를 제외한 모든 성분을 의미할 수 있다.
- [0098] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, Te 분말;을 더 포함하고, 상기 Te 분말의 함량은, 0.1 중량% 내지 10 중량%인 것일 수 있다.
- [0099] 상기 Te 분말의 첨가는, 상기 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 소재의 소결 중, Te 증발로 인해 발생하는 열전 소재의 Te 결핍을 방지할 수 있다.
- [0100] 바람직하게는, 상기 Te 분말의 함량은, 전체 열전 소재용 잉크 중, 1 중량% 내지 8 중량%인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 3 중량% 내지 7 중량%인 것일 수 있다.
- [0101] 만일, 상기 열전 소재용 잉크에 포함되는 Te 분말의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 소결 중 Te 증발로 인해 발

생되는 열전 소재의 Te 결핍을 보충할 수 없고, 상기 범위를 초과할 경우 잉크 인쇄성에 영향을 줄 수 있다.

[0102] 일 실시형태에 따르면, 상기 소결은, 무압 조건으로 수행되는 것일 수 있다.

[0103] 상기 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 소재는, 상기 소결 이후, 열전 입자 사이에 형성된 기공을 포함할 수 있고, 상기 기공은, 열전 성능 지수를 향상시킬 수 있다.

[0105] 본 발명의 다른 측면은, 상기 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 인쇄된, 열전 소재를 제공한다.

[0106] 일 실시형태에 따르면, 상기 3D 프린팅 방식은, FDM(Fused Deposition Modelling), DLP(Digital Light Processing), SLA(Stereolithography), SLS(Selective Laser Sintering), PolyJet(Photopolymer Jetting Technology), DMT(Direct Metal Tooling), PBP(Powder bed and inkjet head 3D printing) 및 LOM(Laminated Object Manufacturing) 중 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0107] 바람직하게는, 상기 3D 프린팅 방식은, FDM(Fused Deposition Modelling) 방식 일 수 있다.

[0108] 상기 FDM 방식은, 투입된 재료가 X, Y, Z 축으로 움직이는 프린터의 노즐에서 토출되면서 3차원 형상을 제조하는 방식으로, 3D 프린팅 방식 중 가장 기초적이며 저렴한 공정이다.

[0109] 본 발명에 따른 열전 소재는, 3D 프린팅 방식을 사용하여 제조됨으로써, 구조적 또는 디자인적 제한을 받지 않고 다양한 형상으로 구현될 수 있다.

[0110] 기존 열전 소재는 고정된 평면 형상으로 인해 열전 발전기에 적용되기 위해서 프레싱을 통한 접합 공정이 필요하며, 이는 전체 시스템을 매우 복잡하고 비효율적으로 만든다.

[0111] 반면, 본 발명에 따른 열전 소재는, 다양한 형상 및 크기로 구현될 수 있어 열전 발전기 시스템을 단순화할 수 있고, 열원과의 열저항을 최소화하여 효율을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

[0112] 일 실시형태에 따르면, 상기 3D 프린팅 방식은, 압출 기반 3D 프린팅 방식인 것일 수 있다.

[0114] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 500 K 내지 800 K의 온도범위에서, 열전 성능 지수(ZT)가 0.8 내지 1.4인 것일 수 있다.

[0115] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재가 p 형 열전 소재인 경우, 500 K 내지 800 K의 온도범위에서, 열전 성능 지수(ZT)가 1.4 이상인 것일 수 있다.

[0116] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재가 n 형 열전 소재인 경우, 500 K 내지 800 K의 온도범위에서, 열전 성능 지수(ZT)가 1.2 이상인 것일 수 있다.

[0117] 여기서, 상기 p 형 열전 소재는, p 형 도펀트가 도핑된 열전 입자를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 제조된 것을 의미하고, 상기 n 형 열전 소재는, n 형 도펀트가 도핑된 열전 입자를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 제조된 것을 의미한다.

[0118] 본 발명에 따른 열전 소재는, 기존의 핫 프레싱 공정 또는 용융 방법에 의해 합성된 도펀트를 포함하는 PbTe 벌크 재료와 동등 수준 또는 그 이상의 열전 성능 지수를 가질 수 있다.

[0119] 열전 소재의 에너지 변환 효율은 열전 성능 지수에 의해 평가되고, 열전 성능 지수는, $ZT = T \sigma S^2 / \kappa$ 로 계산된다.

[0120] 여기서, σ 는 전기전도도, S는 제백계수, κ 는 열전도도를 의미한다.

[0122] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 상온에서 전기 전도도가 10^4 S/m 내지 10^6 S/m인 것일 수 있다.

[0123] 상기 열전 소재는, 도펀트로 도핑된 PbTe 벌크 소재의 상온에서 전기 전도도와 동일 수준의 전기 전도도를 가질 수 있다.

[0124] 즉, 본 발명에 따른 열전 소재는, 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 구현됨에도, 종래 PbTe 벌크 소재와 동등한 수준의 상온 전기 전도도를 확보할 수 있는 특징이 있다.

- [0125] 또한, 도펀트의 도핑 함량이 증가함에 따라 전기 전도도는 향상될 수 있다.
- [0127] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 300 K 내지 800 K의 온도범위에서, 열전도율이 $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 내지 $3.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 인 것일 수 있다.
- [0129] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 상기 열전 소재는, 정육면체, 직육면체, 실린더, 플레이트, 디스크, 천공 플레이트 또는 튜브 형상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0130] 본 발명에 따른 열전 소재는, 열원 구조에 맞게 형상화됨으로써, 열원 구조를 조정하거나 열원과 통합되기 위한 맞춤화 과정을 요구하지 않는다.
- [0131] 특히, 열원과 일체화됨으로써 경계면에서 발생하는 온도 강하 및 이로 인한 출력 전력의 감소를 방지할 수 있으며, 열전 시스템을 단순화할 수 있다.
- [0132] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 튜브형인 것일 수 있다.
- [0133] 상기 튜브형의 열전 소재는, 별도의 기판을 사용하지 않고 뜨거운 유체가 흐르는 배기관에 직접 활용될 수 있는 장점이 있다. 이는, 자동차 또는 산업 폐열을 활용하는데 매우 효과적이다.
- [0134] 특히, 튜브형의 열전 소재를 통해 제조된 열전 발전기는, 배기가스 파이프와 같은 열원과 결합하거나 맞춤화 과정이 필요하지 않으므로 전체 발전 시스템을 매우 가볍고 간단하게 만들 수 있는 장점이 있다.
- [0136] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재는, 상기 3D 프린팅 방식으로 인쇄된 후, 건조 및 열처리된 것일 수 있다.
- [0137] 상기 열처리를 통해 열전 소재 내 존재하는 입자가 치밀화될 수 있다.
- [0138] 일 실시형태에 따르면, 상기 열처리, 800 K 내지 1200 K의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0140] 본 발명의 다른 측면은, 전극부; 세라믹 필터; 및 상기 열전 소재를 포함하는 열전부;를 포함하는, 열전 발전기를 제공한다.
- [0141] 일 실시형태에 따르면, 상기 전극부는, 구리 또는 은을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0142] 일 실시형태에 따르면, 상기 세라믹 필터는, 알루미늄 또는 지르코니아를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0143] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 발전기는, 정육면체, 직육면체, 실린더, 플레이트, 디스크, 천공 플레이트 또는 튜브 형상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0144] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 발전기는, 튜브형인 것일 수 있다.
- [0145] 상기 튜브형의 열전 발전기는, 파이프형상의 열원(일례로, 배기관)과 직접 결합하여 일체화됨으로써, 열전 시스템을 단순화하고 열전달 효율을 증가시키며 설계 비용이 절감되는 효과가 있다.
- [0147] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 발전기는, 상기 열전부의 온도차(ΔT)가 300 K일 때, 최대 전압이 80 mV 이상이고, 최대 전력 밀도는 150 mW/cm^2 이상인 것일 수 있다.
- [0148] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 발전기는, 상기 열전부의 온도차(Δ 가 300 K일 때, 최대 전압이 83 mV 이상이고, 최대 전력 밀도는 153 mW/cm^2 이상인 것일 수 있다.

- [0150] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 발전기는, 파이프형인 것일 수 있다.
- [0151] 상기 파이프형의 열전 발전기는, 뜨거운 유체가 흐르는 배기관에 직접 결합되어 일체화됨으로써, 전체 열전 시스템을 단순화할 수 있으며, 열 저항층이 없어 열 손실을 막을 수 있다.
- [0152] 상기 파이프형의 열전 발전기는, 파이프 부착형이 아니 파이프 자체로 사용할 수 있으며, 세라믹 필터, 전극 및 열전 소재의 조립 개수에 의해 파이프의 길이 조절이 가능한 특징이 있다.
- [0154] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 파이프형 열전 발전기를 포함하는, 열전 파이프를 제공한다.
- [0156] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0157] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0159] <실시예>
- [0160] 1. 열전 소재용 잉크의 제조
- [0161] $Pb_{1-x}Na_xTe$ ($x = 0.05, 0.01, 0.015$ 및 0.02)의 화학양론적 조성을 갖는 p-타입 열전 분말은 450 rpm 회전 속도로 12시간 동안 고에너지 볼밀링 공정(Pulverisette 6; Fritsch)을 사용하여 기계적 합금 방식으로 제조되었다.
- [0162] 지르코니아 분쇄용기(80 mL)를 지르코니아 분쇄볼(ϕ 5mm)과 함께 사용했고, 볼 대 분말의 중량 비율은 5 : 1이었다.
- [0163] $Pb_{1-x}Sb_xTe$ ($x = 0, 0.05, 0.01, 0.015$ 및 0.02)의 화학양론적 조성을 갖는 n- 타입 열전 분말은 5 시간 동안 고에너지 볼밀링 공정(8000M Mixer/Mill, SPEX)을 사용하여 기계적 합금 방식으로 제조되었다.
- [0164] 이는, 2 개의 볼 (ϕ 12.7 mm)과 4 개의 볼 (ϕ 6.35 mm)을 포함하는 스테인레스 스틸볼로 볼밀링되었고, 모든 볼밀링 공정은 N_2 분위기에서 이루어졌다.
- [0165] 열전 분말과 0.5 중량%의 텔루르(Te) 분말을 총 분말의 절반 질량 중량의 글리세롤에 분산시키고, 용액을 유성 원심 혼합기(ARM-100, Thinky)로 30 분 동안 혼합하여 잉크를 완전히 균질화하였다.
- [0167] 2. 3D 프린팅을 사용한 열전 소재의 제조
- [0168] 열전 소재용 잉크의 3D 프린팅은 온도와 압력을 제어하는 압출 기반 3D 프린터(home-built extrusion-based 3D printer)를 사용하여 수행되었다.
- [0169] 시린지 배럴(5 mL)안에 열전 소재용 잉크는 210 μm 에서 920 μm 까지 다양한 내부 직경을 가진 금속 노즐을 통해 증착되었다.
- [0170] 열전 소재용 잉크는 소프트웨어 (Ultimaker Cura)에 의해 설계된 구조에 의해 흑연 기관에 인쇄되었다. 열전 소재용 잉크의 유속은 공기 구동식 디스펜서로 제어되었다. 인쇄된 샘플을 핫 플레이트에서 373 K 온도로 48 시간 동안 건조하고, 1,023 K에서 1 시간 30 분 동안 어닐링한 다음, N_2 분위기 하에 박스 퍼니스에서 3 시간 동안 923 K온도로 어닐링하였다.
- [0172] 3. 열전 튜브 및 열전 발전기의 제조
- [0173] 두께 6 mm, 외경 16.2 mm, 내경 14.2 mm의 대형 구리 튜브, 두께 6mm, 외경 8.2mm, 카트리지 히터의 외경과 동일한 크기의 내경을 갖는 소형 구리 튜브는, 각각, 열전 발전기의 핫 사이드 및 쿨드 사이드 전극으로 사용되었다. ZrO_2 튜브는 절연 세라믹 필터로 사용되었다.
- [0174] 두께 2 mm, 외경 8.2 mm, 내경 14.2 mm의 3D 프린팅 열전 튜브는 Ag 페이스트 (Pyro-Duct 597-A, Aremco) 및

세라믹 접착 페이스트를 사용하여 Cu 튜브 및 세라믹 필러와 측면 방향으로 조립되었다.

- [0176] 도 1은, 도핑 함량이 다른 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 제조되는 열전 소재의 제조 과정을 간략히 보여주는 이미지이다.
- [0177] 본 발명의 일 실시형태에 따른, 열전 소재용 잉크에 사용된 열전 입자는 p형의 경우 Na, n형의 경우 Sb의 도펀트를 사용하여 기계적 합금화 방식으로 합성된다.
- [0179] <실험예 1> 열전 소재용 잉크의 유변학적 특성 측정
- [0180] 열전 잉크의 유변학적 특성은 동축 실린더 형상 샘플 홀더가 장착된 레오 미터(Haake MARS III, Thermo Scientific)를 사용하여 평가되었다.
- [0181] 주파수 및 스트레스 스윙 테스트를 수행하였다. 1 차 주파수 스윙은 0.05-300 rad/s의 주파수 범위에서 1 Pa의 일정한 전단 응력에서 수행되었으며, 콜로이드 구조 파괴에 대한 힘 및 유체 불안정성과 관련된 초기 응력을 각각 나타내는 항복 응력 및 시작 응력을 측정하기 위해 응력 스윙 실험은 1 rad/s의 주파수에서 0.005-300 Pa의 전단 응력 범위로 수행되었다. 2 차 주파수 스윙은 3D 프린팅과 유사한 조건인 높은 전단 응력을 부과하기 위해 300 Pa의 일정한 전단 응력에서 1 차 주파수 범위와 동일한 주파수 범위에서 수행되었다.
- [0183] 도 2는, Na 및 Sb 함량에 따른 열전 소재용 잉크의 ζ 전위 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0184] 도 2를 참조하면, 도핑되지 않은 PbTe 입자는 6.19 mV의 ζ 전위로 거의 중성 표면 전하를 나타내나, Na 도핑 및 Sb 도핑된 PbTe 입자의 ζ 전위 결과는 각각 음전하와 양전하를 띠고 있음을 확인할 수 있다.
- [0185] 또한, PbTe 입자에서 Na 도핑 함량이 0.5 몰%(Pb 및 도펀트 전체 중 몰%, 이하 동일)에서 1.5 몰%로 증가함에 따라 ζ 전위는 -8.87 mV에서 -27.8 mV로 점진적으로 감소했고, Sb 도핑된 PbTe 입자의 ζ 전위는 0.5 몰%에서 1.5 몰%로 도핑 함량이 증가함에 따라 13.5 mV에서 29.9 mV로 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0186] 이러한 결과를 통해, PbTe 입자의 표면 전하가 Na 또는 Sb를 사용한 전자 도핑에 의해 유도된다는 것을 알 수 있다.
- [0187] 도 3은, 도핑되지 않은 PbTe 입자를 사용한 잉크, Na 도핑(1.5 몰%)된 PbTe 입자를 사용한 잉크 및 Sb 도핑(1.5 몰%)된 PbTe 입자를 사용한 잉크의 동적 점도 (η') 곡선이다.
- [0188] 도 3을 참조하면, 1 n형 및 p형 열전 잉크의 정상 상태 동적 점도 (0.06 rad s^{-1})는 최초의 순수 열전 잉크보다 20 배 및 34 배 이상 높게 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 표면 대전에 의한 도핑된 열전 입자의 우수한 콜로이드 안정성을 확인할 수 있다.
- [0189] 도 4는, $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{Te}$ ($\text{M} = \text{Na}$ 또는 Sb , $0.005 \leq x \leq 0.002$)로 구성된 잉크의 항복 응력을 나타낸 것이며, 삽입된 그림은 잉크의 시작 응력(onset stress)를 나타낸다.
- [0190] 도 4를 참조하면, 도펀트 유형에 관계없이 도핑 농도가 증가함에 따라 잉크의 항복 응력이 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0191] 또한, 항복 응력과는 달리 도핑된 잉크의 시작 응력은 도핑 농도 1.5 몰% 이상에서 감소하는 것으로 관찰되었으며, 고도로 도핑된 잉크는 1.0 몰% 잉크에 비해 위상 안정성이 높지 않음을 확인할 수 있으나, 이들은 도핑되지 않은 열전 입자를 사용한 잉크보다 시작 및 항복 응력이 높게 나타났다.
- [0192] 도 5는, 점탄성 콜로이드를 생성하는 Na 및 Sb 도핑된 PbTe 입자의 도핑 유도 표면 전하를 보여주는 개략도이다.
- [0193] 도 5를 참조하면, 도핑으로 유도된 표면 전하는 표면에서 Pb^{2+} 원자를 Na^+ 또는 Sb^{3+} 로 대체하여 생성된 전하 불균형에 기인할 수 있음을 확인할 수 있다.

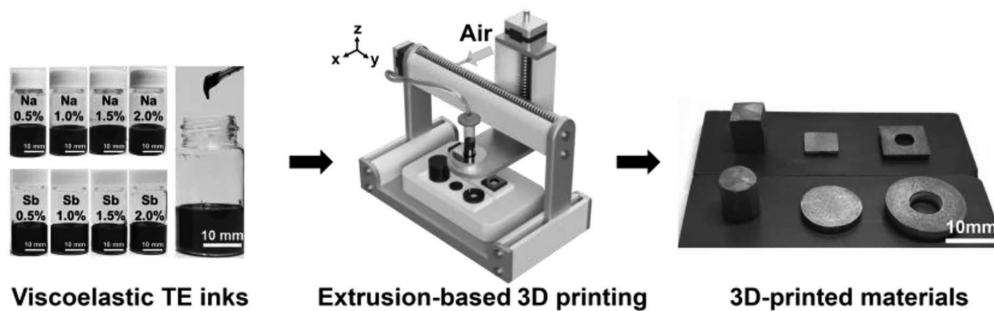
- [0195] <실험예 2> 열전 소재의 특성 확인
- [0196] 도핑되지 않은 PbTe 잉크 및 도핑된 PbTe 잉크의 3D 인쇄 가능성은 잉크 증착 후 3D 구조 유지를 평가하기 위해 3D 스택 테스트를 통해 비교 조사되었다. 레이어는 CAD(Computer-Aided Design) 모델을 사용하여 개별적으로 인쇄되어 3D 구조를 생성했다.
- [0197] 인쇄된 물체는 N_2 분위기 하에 1073 K 온도에서 건조 및 열처리되었으며, PbTe의 효과적인 소결을 위해 PbTe 잉크에 5 중량%의 Te 분말을 첨가하였다.
- [0198] 또한, XRD 패턴은 40 kV 및 30 mA에서 작동하는 X' Celerator 검출기가 장착된 Cu K α X선 소스(파장 1.5418 nm)와 함께 X' pert Pro (PANalytical)를 사용하여 얻었고, 주사 전자 현미경 이미지와 원소 매핑 이미지는 10 kV에서 작동되는 전계 효과 SEM(Nova-Nano SEM230, FEI 및 S-4800 Hitachi High-Technologies)을 사용하여 수집되었다.
- [0199] 광학 현미경 이미지는 Olympus BX51M을 사용하여 얻었다.
- [0201] 도 6은, 도핑 및 도핑되지 않은 PbTe 잉크로 구성된 3D 스택킹 양상을 보여주는 사진이다.
- [0202] 도 6을 참조하면, 도핑되지 않은 PbTe 잉크는 유변학적 특성에 의해 예측된 바와 같이 증착에 대한 3D 구조 유지력이 좋지 않았으며, 여기서 3D 구조는 5 층 증착 후 붕괴된 것을 확인할 수 있다.
- [0203] 반면, 도핑된 PbTe 잉크는 최대 50 층까지 날카로운 입방형 가장자리로 우수한 구조적 유지력을 보여주었다.
- [0204] 도 7은, $Pb_{0.98}Sb_{0.02}Te$ 열전 잉크의 인쇄선을 보여주는 광학 현미경 이미지이다.
- [0205] 도 7을 참조하면, 인쇄된 레이어의 선 너비는 230 μm 로 균일하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0206] 도 8은, 3D 프린팅된 열전 소재($Pb_{0.98}Na_{0.02}Te$ 및 $Pb_{0.98}Sb_{0.02}Te$)의 XRD 패턴이다.
- [0207] 여기서, 수직선은 벌크 큐빅 PbTe (JCPDS:01-072-6645)에 해당하는 피크를 나타낸다.
- [0208] 도 8을 참조하면, 소결된 n 형 및 p 형 PbTe 열전 소재의 XRD 패턴은 입방 형 PbTe의 패턴과 일치하는 것을 확인할 수 있다.
- [0209] 도 9는, 3D 프린팅된 열전 소재($Pb_{0.98}Na_{0.02}Te$)의 SEM 이미지이다.
- [0210] 도 10은, 3D 프린팅된 열전 소재($Pb_{0.98}Sb_{0.02}Te$)의 SEM 이미지이다.
- [0211] 도 9 및 도 10을 참조하면, 열처리시 450 $^{\circ}C$ 에서 녹는 액화된 Te는 액체상 소결에 기여할 수 있으며, 주사 전자 현미경(SEM) 이미지에서 관찰된 바와 같이 수십 마이크로 미터 크기의 큰 입자를 갖는 재료의 후속 치밀화에 기여할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0213] <실험예 3> 3D 프린팅된 열전 소재의 열전 물성 확인
- [0214] 전기 전도도 및 Seebeck 계수는 열 분석기(SBA458 Nemesis, Netzsch)를 사용하여 300 K ~ 800 K의 온도 범위에서 50 K 간격으로 Ar 분위기 하에서 동시 측정되었다.
- [0215] 열전도도 (κ)는 다음 관계를 사용하여 추정되었다.
- [0216] $\kappa = \rho C_p D$ (ρ 는 밀도, C_p 는 비열 용량, D 는 열 확산율)
- [0217] 열 확산율은 레이저 플래시 분석기(LFA-457, Netzsch, Germany)를 사용하여 300 K ~ 800 K의 온도 범위에서 측정되었고, 열용량 C_p 는 칼코게나이드 납에 대한 $C_p(kB/atom)=3.07+0.00047(T/K-300)$ 에 의한 Blachni κ 측정 값으로 결정되었다.
- [0218] 밀도는 부피와 무게를 측정하여 계산되었다. 캐리어 농도와 이동성은 ± 10 T의 자기장을 가진 홀 측정 시스템(HMS-8400, Lake Shore)을 사용하여 실온에서 얻었다.

- [0220] 도 11은, 도핑 함량이 다른 열전 입자를 사용한 열전 잉크로 제조된 열전 소재의 열전 성능 지수(ZT)를 나타낸 것이다.
- [0221] 도 11을 참조하면, p 형 및 n 형 열전 소재의 최대 열전 성능 지수(ZT)은, 각각, 700 K에서 1.4 및 750 K에서 1.2로 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0222] 이는, 도핑되지 않은 PbTe 열전 입자를 사용한 경우 보다 훨씬 큰 값에 해당하며, 열전 잉크나 열전 페이스트로 인쇄하여 제조된 열전 재료에 대해 보고된 것 중 가장 높은 값에 해당한다.
- [0224] 도 12는, 도핑 함량이 다른 열전 입자를 사용한 열전 잉크로 제조된 열전 소재의 전기 전도도를 나타낸 것이다.
- [0225] 도 12를 참조하면, 두 유형 모두 전기 전도도가 실온에서 $10^4 - 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 정도로, 이는 도핑된 PbTe 벌크 재료에 대해 보고된 값과 일치하며, 도핑 함량이 증가함에 따라 분명하게 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0226] 실온에서 가장 높은 전기 전도도는 2 몰% Na 도핑 및 1 몰% Sb 도핑에 대해 약 $2000 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 로 보고된 값과 비슷하였고, Sb 도핑된 열전 소재의 경우, 캐리어 이동도 감소로 인해 실온에서 도핑 함량이 증가함에 따라 전도도가 약간 감소하는 경향을 나타냈다.
- [0228] 도 13은, 도핑 함량이 다른 열전 입자를 사용한 열전 잉크로 제조된 열전 소재의 Seebeck 계수를 나타낸 것이다.
- [0229] 도 13을 참조하면, 두 유형에 대해 얻은 절대 Seebeck 계수는 실온에서 $50 \text{ } \mu\text{V/K} \sim 80 \text{ } \mu\text{V/K}$ 이었으며, 온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0230] P 형 열전 소재의 경우 $295.3 \text{ } \mu\text{V/K}$, n 형 열전 소재의 경우 $-227.6 \text{ } \mu\text{V/K}$ 의 가장 높은 값이 700 K에서 0.5 몰% Na 도핑된 열전 입자를 사용한 경우와 800 K에서 0.5 몰% Sb 도핑된 열전 입자를 사용한 경우에 얻어졌다.
- [0232] 도 14는, 도핑 함량이 다른 열전 입자를 사용한 열전 잉크로 제조된 열전 소재의 열전도도를 나타낸 것이다.
- [0233] 도 14를 참조하면, Na 및 Sb 도핑된 PbTe 열전입자를 사용한 경우의 열전도율은 실온에서부터 700 K까지 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0234] 또한, 700 K - 750 K 이상에서는 두 유형 모두에서 열전도율이 약간 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 양극성 효과가 증가했기 때문일 수 있다.
- [0235] 한편, Na 도핑된 PbTe 열전 소재의 열전도율은 도핑 함량에 따라 증가하였으나, 2 몰% Sb 도핑된 PbTe 열전 소재의 열전도율은 1 몰% 및 1.5 몰% 도핑된 경우보다 낮았다.
- [0236] p 형 및 n 형 열전 소재의 최소 열전도율은 700 K에서 1 % Na 도핑된 경우에 $0.80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 2 % Sb 도핑된 경우에 $0.65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 이었다.
- [0238] <실험예 4> 열전 발전기 전력 측정
- [0239] 열전 발전기의 출력 전력을 측정하기 위해, 직경 6 mm의 카트리지 히터를 열원으로 사용하고 그 표면을 전기 절연을 위해 0.2 mm 두께의 질화 붕소층으로 코팅하였다.
- [0240] 물 순환식 냉각기는 구리관을 사용하여 열전 발전기의 외경에 맞도록 제작되었다. 모든 측정은 산화를 방지하기 위해 진공 챔버에서 수행되었다.
- [0241] 전력 측정을 위해 열전 발전기는 전기 피드스루를 통해 Keithley 2400에 연결되었고, 최대 전력출력(P)은 $P=V^2/4R$ 관계식으로 계산되었다.

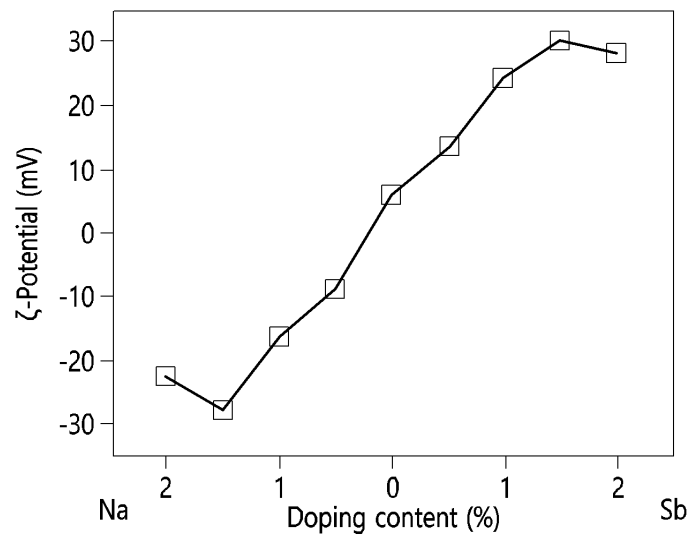
- [0243] 도 15는, 3D 프린팅된 열전 튜브의 정면, 구성 요소 및 이를 통해 제조된 튜브형 열전 발전기의 개략적인 모델을 나타낸 것이다.
- [0244] 도 15의 A는, 3D 프린팅된 p 형 및 n 형 PbTe 튜브로 만들어진 발전용 열전 튜브를 정면에서 보여주는 구성도이고, 도 15의 B는, 모듈 어셈블리의 구성 요소를 보여주는 사진이며, 도 15의 C는, p 형 및 n 형 PbTe 레그(leg) 한쌍으로 조립된 발전용 열전 튜브 및 10 쌍의 PbTe 레그로 조립된 튜브형 열전 발전기의 개략적인 모델을 나타낸 것이다.
- [0245] 도 16은, 열전 튜브의 전력 측정 설정을 나타낸 그림이다.
- [0246] 도 17은, 온도차에 따른 열전 튜브의 출력 전압 및 전력을 나타낸 그래프이다.
- [0247] 도 17을 참조하면, 온도 차이가 증가함에 따라 출력 전압은 거의 선형으로 증가하고 출력 전력은 2 차적으로 증가하여 300 K의 온도 차이에서 최대 출력 전압 83.2 mV 및 전력 216.3 mW를 달성했음을 확인할 수 있다.
- [0248] 도 18은, 상이한 온도차 하에서 보고된 최신 관형 열전 발전기와 현재 열전 튜브의 전력 밀도를 비교한 것이다.
- [0249] 도 18을 참조하면, $153.7 \text{ m} \cdot \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 최대 전력 밀도는 보고된 관형 열전 발전기보다 훨씬 더 큰 값을 확인할 수 있다.
- [0251] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0252] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

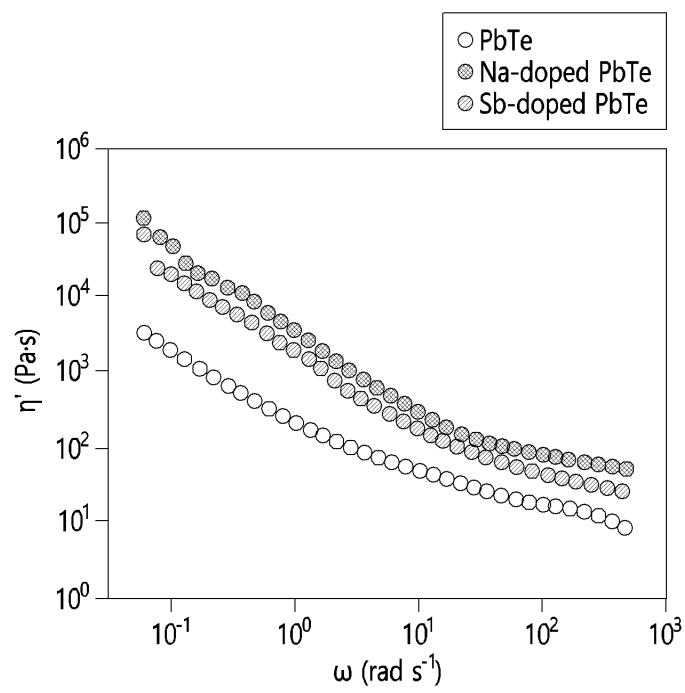
도면1



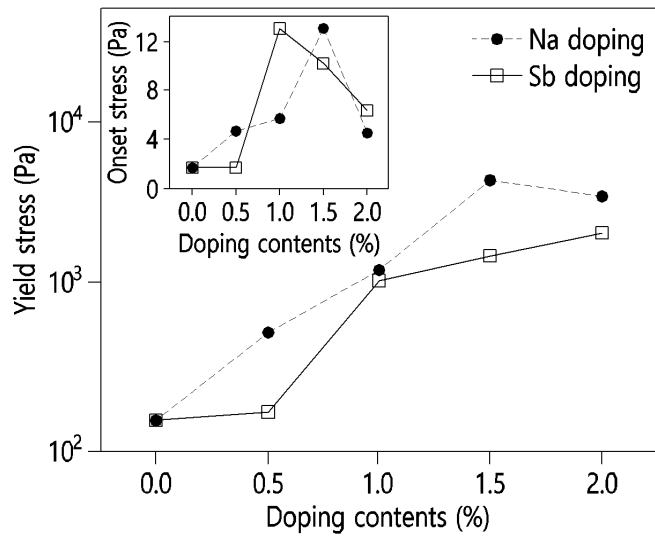
도면2



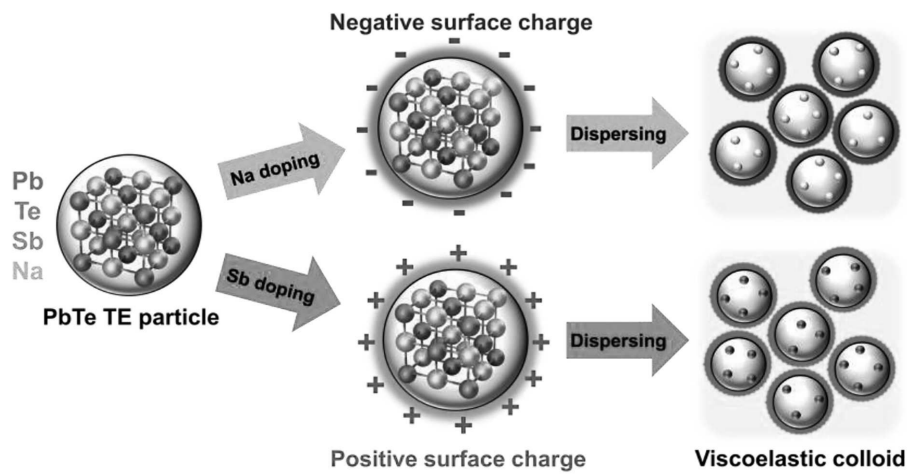
도면3



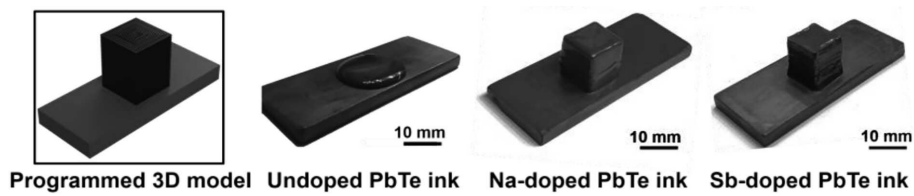
도면4



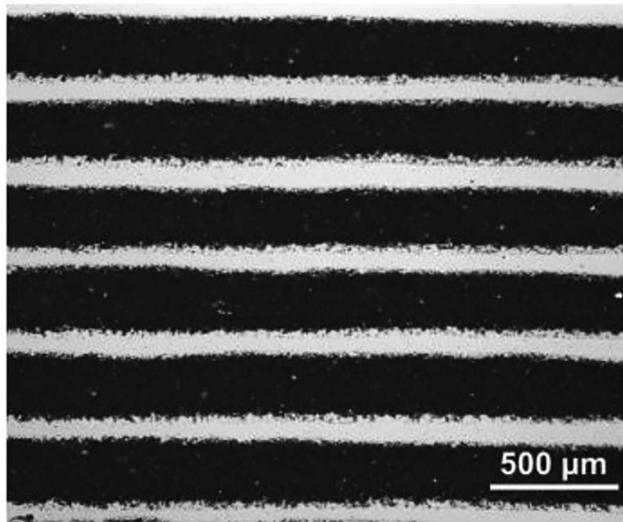
도면5



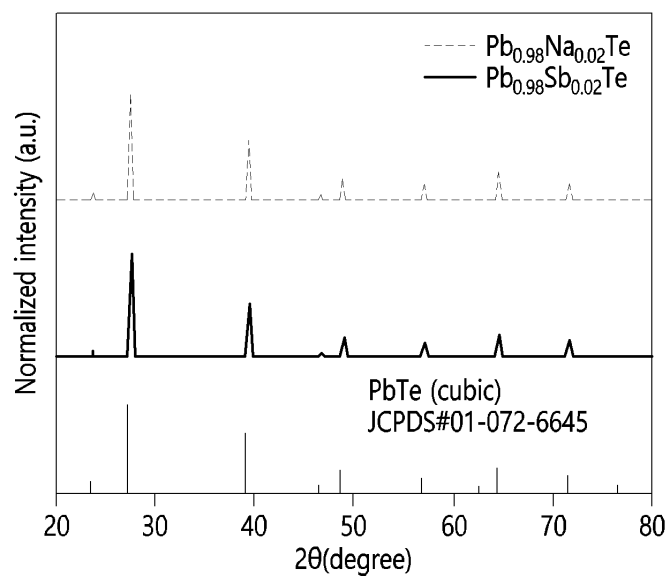
도면6



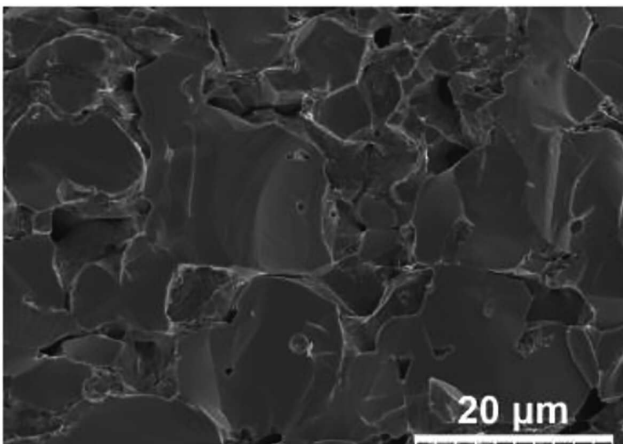
도면7



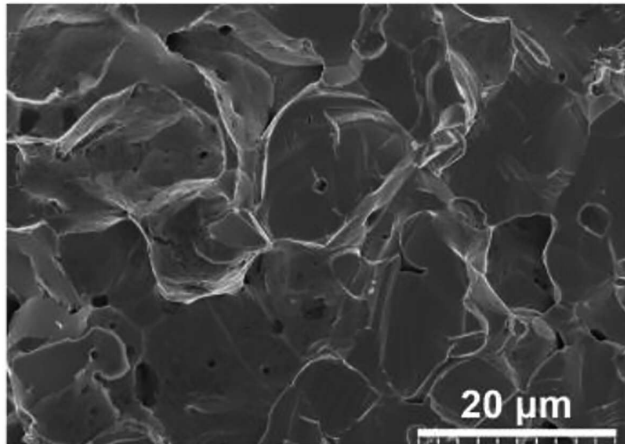
도면8



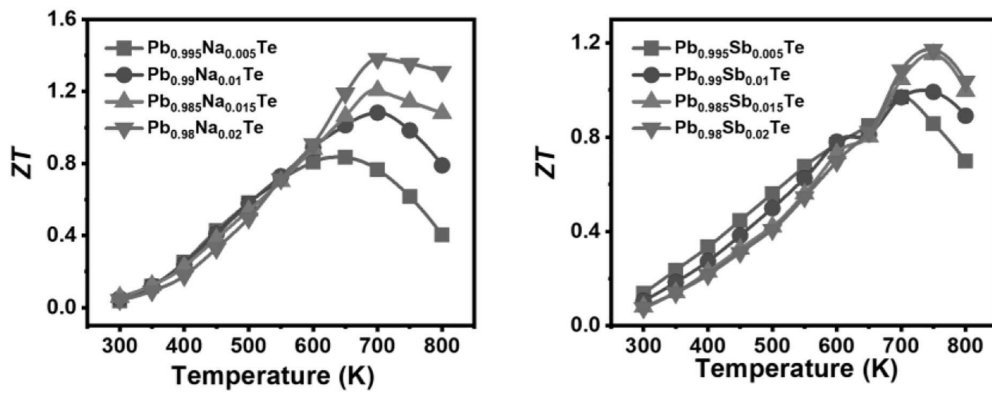
도면9



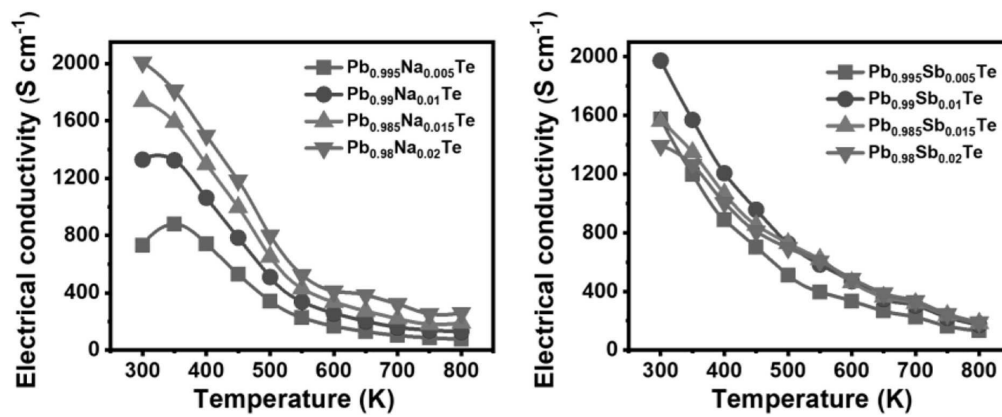
도면10



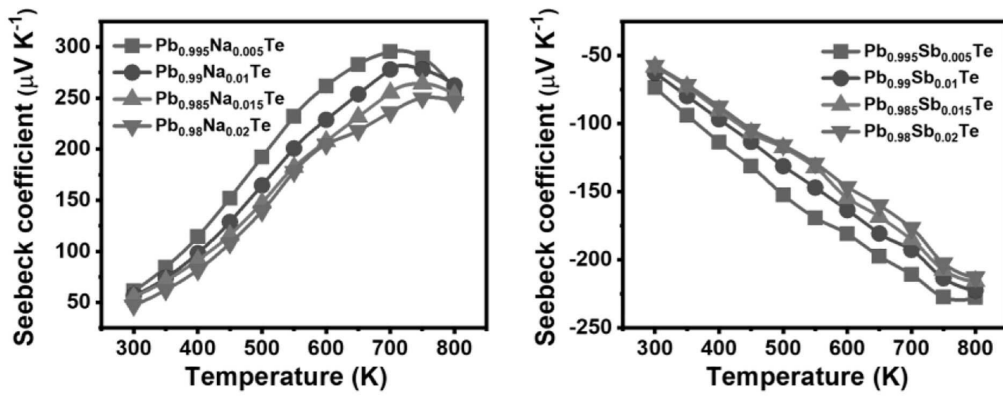
도면11



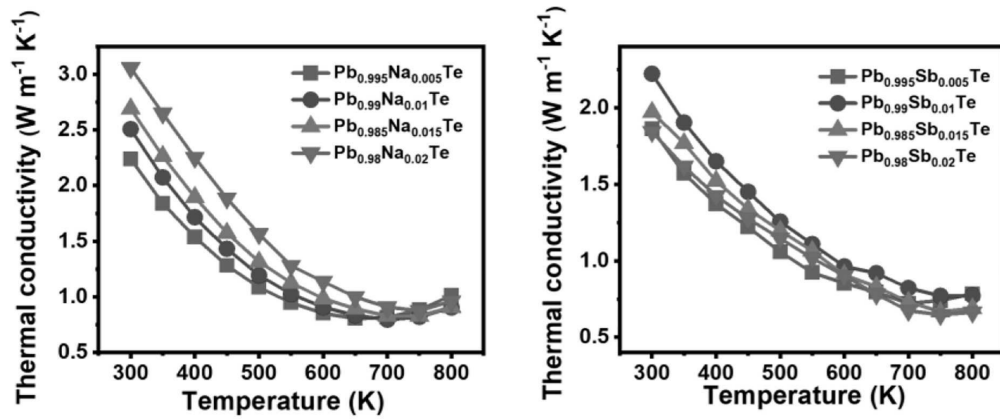
도면12



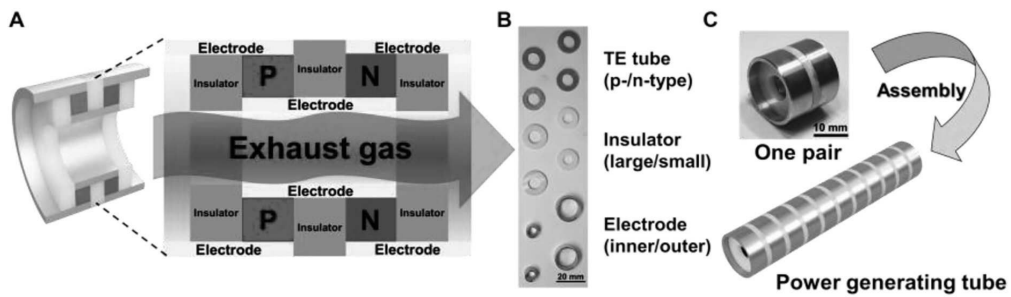
도면13



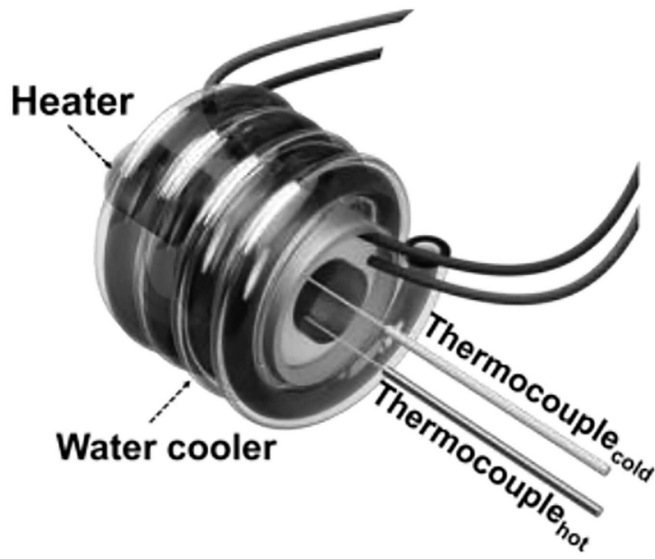
도면14



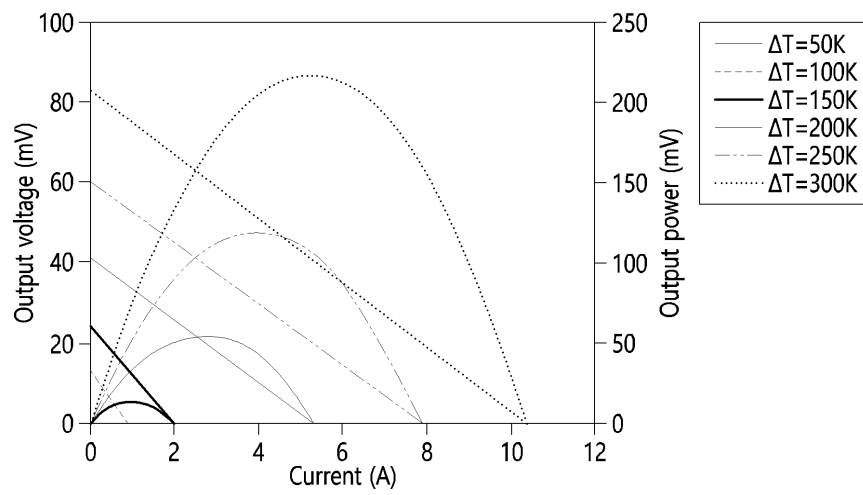
도면15



도면16



도면17



도면18

