

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 1월 11일 (11.01.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/010264 A1

(51) 국제특허분류:

C04B 35/80 (2006.01)

C04B 35/03 (2006.01)

C04B 35/04 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

C04B 38/06 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

C09K 5/14 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/008883

(22) 국제출원일:

2023년 6월 27일 (27.06.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0083971 2022년 7월 7일 (07.07.2022) KR

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전광역시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 홍성국 (HONG, Sung-kook); 28165 충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명3로 111, 602동 101호, Chungcheongbuk-do (KR). 윤시원 (YOON, Si-won); 30092 세종특별자치시 해밀3로 90, 219동 802호, Sejong (KR). 김태우 (KIM, Tae-woo); 34023 대전광역시 유성구 배울2로 78, 609동 702호, Daejeon (KR).

주종훈 (JOO, Jong Hoon); 61005 광주광역시 북구 첨단과기로 123, B-602호, Gwangju (KR). 최수민 (CHOI, Soomin); 28424 충청북도 청주시 흥덕구 대농로 17, 101동 3606호, Chungcheongbuk-do (KR). 남경덕 (NAM, Gyeong Duk); 62264 광주광역시 광산구 월계로 46-19, 302호, Gwangju (KR).

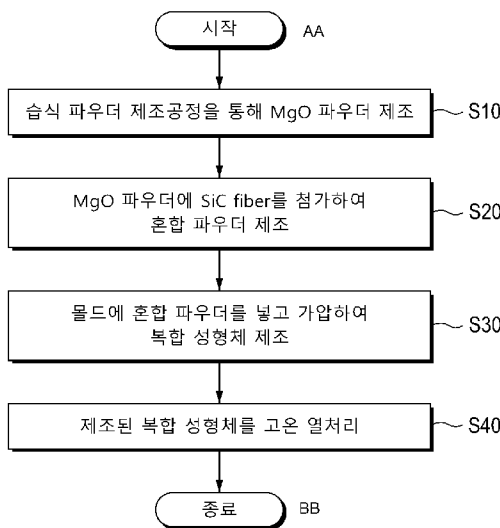
(74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 06779 서울특별시 서초구 동산로 23 메텔회관 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

(54) Title: HIGH-DENSITY HEAT STORAGE MOLDED BODY HAVING POROUS STRUCTURE STABLE IN HEAT STORAGE AND RELEASE CYCLE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 및 그 제조방법



S10 ... Prepare MgO powder by means of wet powder preparing process

S20 ... Prepare mixed powder by adding SiC fiber to MgO powder

S30 ... Put and press mixed powder in mold to prepare composite molded body

S40 ... Subject prepared composite molded body to heat treatment at high temperature

AA ... Start

BB ... End

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a high-density heat storage molded body having a porous structure stable in a heat storage and release cycle and, more particularly, to a method for manufacturing a thermochemical heat storage molded body, which is a method for manufacturing a molded body stable in a heat storage and release cycle by means of the addition of ceramic fibers, comprising the steps of: preparing ceramic powder; mixing ceramic fibers with the ceramic powder; pressing the mixed powder into a molded body; and subjecting the prepared molded body to heat treatment at a high temperature to form a porous molded body.

(57) 요약서: 본 발명은 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 세라믹 섬유를 첨가한 축방열 사이클에 안정한 성형체 제조방법으로서, 세라믹 파우더를 제조하는 단계; 세라믹 섬유를 상기 세라믹 파우더에 혼합하는 단계; 혼합된 파우더를 가압하여 성형하는 단계; 및 상기 제조된 성형체를 고온 열처리하여 다공성 성형체 형태로 제조하는 단계;를 포함하는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법에 관한 것이다.



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 미국에너지부에 의하면 산업체로부터 폐열의 발생량은 대략 7,400 PJ/y로, 이는 모든 신재생에너지로부터 생산되고 있는 에너지 총량을 초과하는 수치이다. 또한 국내 총 에너지의 가장 많은 부분에 소비되고 있는 산업 분야에서의 폐열은 총 에너지 중 8%에 해당한다. 이러한 막대한 잠재량에도 불구하고 대부분 활용되지 못하고 있다. 이러한 큰 이유는 산업 폐열의 저장/활용하는 기술의 부재에 따르며, 이를 해결하기 위해 현재 열저장 기술의 한계인 낮은 저장밀도를 극복할 수 있는 고밀도 열저장 기술이 절실히 요구된다.
- [3] 열저장 기술은 현열축열, 잠열축열, 열화학축열 방식으로 나눌 수 있는데, 이 중에서도 열화학 축열은 축열밀도가 현저히 높고 열손실이 적고 저장 가능한 기간이 긴 장점이 있어 차세대 열저장 기술로 주목받고 있다. 열화학 축열 기술은 탄산칼슘, 제올라이트 등의 물질이 화학적으로 변환함에 따라 발생하는 흡열-발열 반응을 이용하여 열을 장기간 저장 및 이용하는 기술이다.
- [4] 중저온(150-300 °C) 폐열을 저장하기 위한 열화학 열저장 소재로써 산화 마그네슘(MgO)의 열저장 밀도는 3.4 GJ/m³으로, 일반적인 열 저장 물질인 물에 비해 17배 달하며, 열화학 축열 기술로 많이 연구되고 있는 제올라이트의 열저장 밀도에 비해서도 약 4.3배 높은 저장밀도이다. 또한 독성이 없고 값이 싸기 때문에 저장 밀도, 가격, 안정성 측면에서 MgO는 가장 유망한 고밀도 저장 소재로 여겨지고 있다.
- [5] 지금까지 열저장 소재로써 MgO에 관한 연구로는 파우더 형태로 도핑을 통한 kinetics 향상 연구, 첨가제를 통한 열저장 온도 강하 연구와 같은 소재 개발 연구가 많이 진행되어 왔다.
- [6] 하지만, 파우더 형태의 경우, 축방열 사이클 동안 발생하는 파우더 응집현상으로 인해 반응 면적이 줄어들게 되며, 이는 열저장 성능 감소를 유발하게 된다. 이를 해결하기 위해서는 성형체 형태로의 제조 기술이 요구되지만 MgO기반 소재의 상변화에 따른 부피 변화로 인해 축방열 사이클에서 성형체 형태 유지의 어려움이 있으며 이에 대한 연구는 미미한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 실시예에 따르면, 세라믹 소결 기술을 기반으로 고밀도의 열저장 소재(MgO) 성형 기술을 개발할 뿐만 아니라, MgO 소재의 축방열 싸이클 특성 유지가 가능한 다중 구조체 제조 기술을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [8] 본 발명의 실시예에 따르면, 고밀도의 열저장 소재인 MgO를 습식 파우더 제조 공정을 통해 합성한 후 SiC fiber를 첨가하여 축방열 싸이클에서 안정성을 갖는 다공성 열저장 성형체를 제조하는 기술을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [9] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 제1목적은 세라믹 섬유의 첨가를 통한 축방열 싸이클에 안정한 성형체로서, 세라믹 파우더; 및 상기 세라믹 파우더에 혼합되는 세라믹 섬유;를 포함하는 것을 특징으로 하는 열화학 열저장 성형체로서 달성될 수 있다.
- [11] 그리고 세라믹 섬유가 혼합된 세라믹 파우더를 가압 성형, 고온 열처리하여 다공성 성형체 형태를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [12] 또한 상기 세라믹 섬유는, SiC 섬유, Al_2O_3 섬유, 및 ZrO_2 섬유 중 적어도 어느 하나이고, 상기 세라믹 파우더는 유기 화합물이 포함된 char 상태의 파우더, MgO 파우더, 및 CaO 파우더 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [13] 본 발명의 제2목적은 세라믹 섬유의 첨가를 통한 축방열 싸이클에 안정한 성형체 제조방법으로서, 세라믹 파우더를 제조하는 단계; 세라믹 섬유를 상기 세라믹 파우더에 혼합하는 단계; 혼합된 파우더를 가압하여 성형하는 단계; 및 상기 제조된 성형체를 고온 열처리하여 다공성 성형체 형태로 제조하는 단계;를 포함하는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법으로서 달성될 수 있다.
- [14] 그리고 상기 세라믹 파우더를 준비하는 단계는, 습식공정법에 의해 제조된 세라믹 파우더 또는 상용파우더를 준비하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [15] 또한 상기 습식공정법은, 페치니 공법(Pechini method), 졸-겔법(sol-gel) 및 콜로이드 합성법(Colloidal process) 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [16] 그리고 상기 세라믹 섬유를 세라믹 파우더에 혼합하는 단계는, 상기 상용파우더의 경우, 다공성 구조를 형성하기 위해 기공 형성제를 첨가하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [17] 또한 상기 세라믹 섬유는, SiC 섬유, Al_2O_3 섬유, 및 ZrO_2 섬유 중 적어도 어느 하나이고, 상기 세라믹 섬유를 세라믹 파우더에 혼합하는 단계는, 상기 습식공정법으로 합성한 파우더의 경우, 유기 화합물이 포함된 char 상태의 파우더를 세라믹 섬유와 혼합하는 것을 특징으로 할 수 있다.

- [18] 그리고 상기 세라믹 파우더를 세라믹 섬유와 혼합하는 단계에서는, 첨가하는 세라믹 섬유의 질량비는 상기 char 파우더 대비 0.5~5% 범위인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [19] 또한 상기 혼합된 파우더를 가압하여 성형하는 단계는, 상기 혼합된 파우더를 몰드에 넣어 가압하여 성형하고, 상기 몰드의 면적을 결정함에 따라 성형체의 면적이 결정되며, 파우더의 양에 따라 두께가 결정되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [20] 그리고 상기 세라믹 파우더는 MgO 파우더, 및 CaO 파우더 중 적어도 어느 하나이고, 상기 페치니 공법(Pechini method)을 통한 MgO 파우더 제조는, 마그네슘 나이트레이트를 증류수에 용해시켜 합성하며, 시트르산을 첨가하여 질산염이 첨가된 용액의 합성을 용이하게 하고 수산화암모늄을 이용하여 적정 pH를 조절하며 합성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [21] 또한 상기 제조된 성형체를 고온 열처리하여 다공성 성형체 형태로 제조하는 단계에서, 열처리 단계는 char에 포함된 유기 잔류물을 제거하여 기공을 형성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [22] 그리고 제조된 다공성 성형체는 30-70%의 porosity를 가지는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [23] 또한 상기 제조된 성형체를 고온 열처리하는 단계에서, 공기 중에 800 °C 내지 1300 °C의 고온에서 2시간 내지 5시간 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [24] 본 발명의 실시예에 따른 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 제조방법에 따르면, 세라믹 소결 기술을 기반으로 고밀도의 열저장 소재(MgO) 성형 기술을 개발할 뿐만 아니라, MgO 소재의 축방열 사이클 특성 유지가 가능한 다중 구조체 제조 기술을 제공할 수 있다.
- [25] 본 발명의 실시예에 따른 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 제조방법에 따르면, 고밀도의 열저장 소재인 MgO를 습식 파우더 제조 공정을 통해 합성한 후 SiC fiber를 첨가하여 축방열 사이클에서 안정성을 갖는 다공성 열저장 성형체를 제조할 수 있는 효과를 갖는다.
- [26] 기존 MgO의 열화학 열저장 기술에 대한 연구는 파우더 형태를 기반으로 한 소재 개발 연구가 주로 진행되어 왔다. 하지만, 실제 THS(Thermochemical Heat Storage) 시스템 도입을 위해서는 성형체 형태로의 제조 기술이 필요하다. MgO의 경우, 축방열 사이클에 따른 부피 팽창 및 수축으로 인한 성형체의 구조 유지의 불안정성으로 인해 성형체의 분말화와 응집화가 유발되어 물질확산이 감소되는 사이클 특성 저하 현상이 발생한다. 이는 MgO의 THS 시스템 도입을 방해하는 요인이다. 본 발명의 실시예에 따른 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 제조방법에 따르면, 반복적인 축방열에서 높은 기계적 안정성과 안정적인 성능을 보임으로써 기존의 MgO 소재 기반의 열저장 기술의 한계를 극복하고, 또한 제조 과정이 매우 단순하며 성형체의 모양과 크기에 제약

없이 제작이 용이하여 상업적 및 실용적 측면으로 매우 우수하며, 이러한 고밀도의 신뢰성있는 열화학 열저장 기술은 소재와 실제 시스템을 이어주는 가교역할이 가능하여 개발된 열저장 소재의 실증적인 THS시스템 도입에 큰 기여를 할 수 있다.

- [27] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [28] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [29] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 제조방법의 흐름도,
- [30] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 열화학 열저장 성형체 이미지로 a) SiC 섬유가 첨가되지 않은 성형체 b) SiC 섬유가 첨가되지 않은 성형체,
- [31] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 열화학 열저장 성형체의 기공률, hydration(수화), dehydration(탈수) 전환율 표,
- [32] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 SiC 섬유가 첨가된 성형체의 a) hydration 전, b) hydration 후 XRD 그래프,
- [33] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 SiC 섬유가 첨가된 성형체의 SEM 이미지,
- [34] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 SiC 섬유가 첨가된 성형체의 축방열 사이클 안정성 테스트,
- [35] 도 7은 본 발명의 실시예에 제조된 축방열 사이클 후의 이미지 a) SiC 섬유가 첨가되지 않은 성형체, b) SiC 섬유가 첨가된 성형체

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [36] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 제조방법에 대해 설명하도록 한다. 본 발명의 실시예에 따르면, 세라믹 소결 기술을 기반으로 고밀도의 열저장 소재(MgO) 성형 기술을 개발할 뿐만 아니라, MgO 소재의 축방열 사이클 특성 유지가 가능한 다중 구조체 제조 기술을 제공한다.
- [37] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 축방열 사이클에 안정한 다공성 구조의 고밀도 열저장 성형체 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.
- [38] 먼저, 세라믹 파우더를 준비하게 된다(S10). 본 발명의 실시예에서 세라믹 파우더는 MgO 파우더, CaO 파우더 등으로 구성될 수 있고, 상용파우더를 사용하거나, 습식파우더 제조공정법에 의해 제조된 세라믹 파우더가 사용할 수 있다.

- [39] 상용파우더의 경우, 다공성 구조를 형성하기 위해 다공성 구조를 형성하기 위해 카본 블랙(carbon black), 녹말가루, 그라파이트(graphite), 및 쌀겨 등의 기공 형성제를 첨가한다.
- [40] 성형체에서 원활한 수증기 공급과 축방열시 발생하는 부피 변화에 의한 응력을 완충하기 위해서는 다공성 구조의 성형체 개발이 필요하다. 먼저, 다공성 성형체를 제조하기 위해 습식 파우더 제조 공정(폐치니 공법(Pechini method), 졸-겔법(sol-gel) 및 콜로이달 합성법(Colloidal process) 등)을 기반으로 합성한 나노 파우더 소재를 활용한다.
- [41] 예를 들어, Pechini 공법의 경우 마그네슘 나이트레이트(magnesium nitrate hexahydrate, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 증류수에 용해시켜 습식 제조공법을 이용하여 합성한다. 이때 시트르산(Citric acid)를 첨가하여 질산염(nitrate)이 첨가된 solution의 합성을 용이하게 하며, 수산화암모늄(ammonium hydroxide)를 이용하여 적정 pH를 맞춰주어 합성한다. 이러한 습식 파우더 제조공법에 의해 합성된 파우더는 유기 잔류물을 포함하고 있다. 즉, 습식 파우더 제조공법으로 합성된 파우더의 경우 유기 화합물이 포함된 char 상태의 파우더 형태를 갖는다.
- [42] 그리고 본 발명의 실시예에서는 MgO 파우더에 세라믹 fiber(이하 섬유)를 첨가, 혼합하여 혼합파우더를 제조하게 된다(S20). 세라믹 섬유는 SiC 섬유, Al_2O_3 섬유, ZrO_2 섬유 등일 수 있다.
- [43] 이때 세라믹 파우더를 SiC 섬유와 혼합할 때, 첨가하는 SiC 섬유의 질량비는 char 파우더 대비 0.5~5% 범위로 하며, char 파우더와 SiC 섬유가 균일하게 섞이도록 한다.
- [44] 즉, 본 발명의 실시예에서는 축방열 사이클에 따른 부피 팽창으로 인한 열저장 특성 저하를 극복하기 위해 세라믹 SiC 섬유를 첨가하여 MgO 복합체를 제조한다. 소량의 SiC 섬유를 첨가함으로써 섬유와 매트릭스(MgO)간의 접촉에 의해 MgO의 수화 시 부피 팽창에 의한 균열의 발생을 억제할 뿐 아니라 매트릭스와의 브릿징(가교작용)에 의해 균열의 진전을 억제할 수 있게 된다.
- [45] 그리고 습식 제조 공법을 이용하여 합성한 나노 세라믹 파우더와 SiC 섬유가 혼합된 파우더를 제작하고자 하는 모양 및 사이즈에 맞는 몰드(mold)에 넣고 pressing(가압)하여 성형체를 제조한다(S30). 해당 몰드의 형태에 제한을 두지 않으며, 몰드의 면적을 결정함에 따라 성형체의 면적이 결정되게 된다. 그리고 혼합 파우더의 양에 따라서 전극의 두께를 결정할 수 있으며, 그 두께에는 제한을 두지 않는다.
- [46] 마지막으로 열처리를 진행함에 따라 유기 잔류물이 제거되어 최종적으로 SiC 섬유가 첨가된 다공성 형태의 MgO-SiC 섬유 복합 성형체를 제조할 수 있다. 열처리 단계에서, char에 포함된 유기 잔류물이 제거되어 기공이 형성되게 된다. 다공성 성형체는 30-70%의 기공률(porosity)를 가지게 된다. 제조된 성형체를 고온 열처리하는 단계는, 공기 중에 800 °C 내지 1300 °C의 고온에서 2시간 내지 5시간 수행된다.

발명의 실시를 위한 형태

- [47] 이하에서는 앞서 언급한 본 발명의 실시예에 따라 제조된 열화학 열저장 성형체의 실험결과에 대해 설명하도록 한다.
- [48] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 열화학 열저장 성형체 이미지로 a)는 SiC 섬유를 첨가하지 않은 pechini 법으로 합성한 나노 파우더를 통해 제조된 성형체이고 b)는 pechini 법으로 합성한 파우더에 SiC 섬유가 첨가되어 제조된 성형체이다.
- [49] 두 성형체 모두 1100°C에서 3시간동안 열처리를 진행하였다. 제조하고자 하는 모양과 사이즈에 맞는 몰드를 선택하여 자유롭게 다양한 형태와 사이즈로 열저장 성형체 제조가 가능하다.
- [50] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 열화학 열저장 성형체의 기공률, hydration(수화), dehydration(탈수) 전환율 표를 도시한 것이다. 기공률은 아르키메데스법을 통해 측정하였으며, SiC 첨가한 성형체에서 더 높은 기공률을 확인하였다.
- [51] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 SiC 섬유가 첨가된 성형체의 a) hydration 전, b) hydration 후 XRD 그래프를 도시한 것이다. 도 4에 도시된 바와 같이, hydration 전에서 MgO, SiC peak 모두 확인할 수 있었다. 또한, hydration 후에는 MgO의 수화시 생성되는 Mg(OH)₂와 SiC peak뿐만 아니라 MgO peak 또한 확인할 수 있었다. 이는 hydration이 100% 이루어지지 않았기 때문이다.
- [52] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 SiC 섬유가 첨가된 성형체의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 제조된 성형체가 다공성 구조체임을 확인할 수 있으며, 첨가된 SiC 섬유가 MgO 매트릭스와 잘 접착하고 있으며, 가교역할을 하고 있음을 확인할 수 있다.
- [53] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 SiC 섬유가 첨가된 성형체의 축방열 사이클 안정성 테스트이다. 즉 도 6은 SiC 섬유가 첨가된 성형체의 축방열 사이클 안정성 테스트에서의 hydration 및 dehydration 전환율을 나타낸다. 도 6에 도시된 바와 같이, 10번의 축방열 cycle 후에도 성능 감소 없이 안정한 hydration(~65 %) 및 dehydration(~57%) 전환율을 보였음을 알 수 있다.
- [54] 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 축방열 사이클 후의 이미지 a) SiC 섬유가 첨가되지 않은 성형체, b) SiC 섬유가 첨가된 성형체이다.
- [55] 도 7의 a)는 첫 번째 cycle 후의 SiC 섬유가 첨가되지 않은 성형체의 이미지로 수화로 인한 Mg(OH)₂로 상변화시 동반 되는 부피변화로 인해 성형체에 균열이 발생하였으며 이로 인해 형태 유지가 불가능함을 확인하였다. 반면에 b)는 SiC 섬유가 첨가된 성형체의 10번째 cycle 후의 이미지로 반복적인 축방열 사이클에서도 형태 유지가 가능함을 확인하였다.
- [56]

- [57] 또한, 상기와 같이 설명된 장치 및 방법은 상기 설명된 실시예들의 구성과 방법이 한정되게 적용될 수 있는 것이 아니라, 상기 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

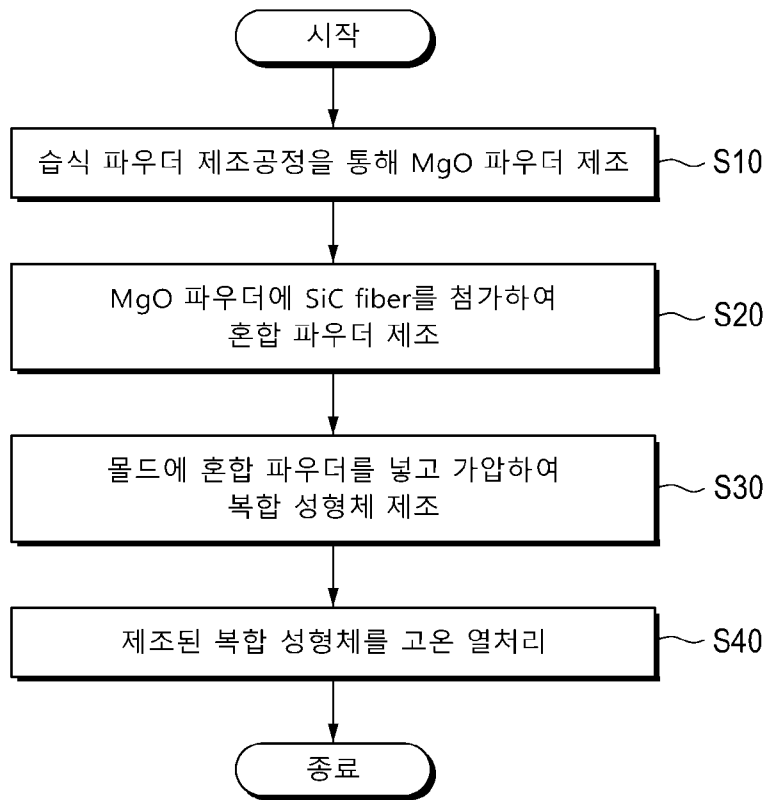
청구범위

- [청구항 1] 세라믹 섬유의 첨가를 통한 축방열 사이클에 안정한 성형체로서,
세라믹 파우더; 및
상기 세라믹 파우더에 혼합되는 세라믹 섬유;를 포함하는 것을 특징으로 하는 열화학 열저장 성형체.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
세라믹 섬유가 혼합된 세라믹 파우더를 가압 성형, 고온 열처리하여 다공성 성형체 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 열화학 열저장 성형체.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 세라믹 섬유는, SiC 섬유, Al₂O₃ 섬유, 및 ZrO₂ 섬유 중 적어도 어느 하나이고,
상기 세라믹 파우더는 유기 화합물이 포함된 char 상태의 파우더, MgO 파우더, 및 CaO 파우더 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 열화학 열저장 성형체.
- [청구항 4] 세라믹 섬유의 첨가를 통한 축방열 사이클에 안정한 성형체 제조방법으로서,
세라믹 파우더를 제조하는 단계;
세라믹 섬유를 상기 세라믹 파우더에 혼합하는 단계;
혼합된 파우더를 가압하여 성형하는 단계; 및
상기 제조된 성형체를 고온 열처리하여 다공성 성형체 형태로 제조하는 단계;를 포함하는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 세라믹 파우더를 준비하는 단계는,
습식공정법에 의해 제조된 세라믹 파우더 또는 상용파우더를 준비하는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 습식공정법은, 페치니 공법(Pechini method), 졸-겔법(sol-gel) 및 콜로이드 합성법(Colloidal process) 중 적어도 어느 하나 인, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 5항에 있어서,
상기 세라믹 섬유를 세라믹 파우더에 혼합하는 단계는, 상기 상용파우더의 경우, 다공성 구조를 형성하기 위해 기공 형성제를 첨가하는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 5항에 있어서,
상기 세라믹 섬유는, SiC 섬유, Al₂O₃ 섬유, 및 ZrO₂ 섬유 중 적어도 어느 하나이고,

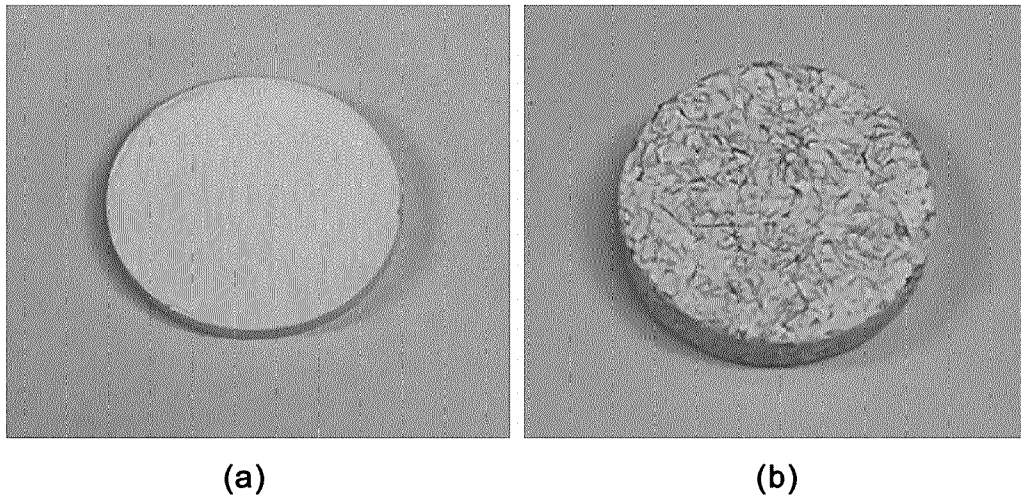
상기 세라믹 섬유를 세라믹 파우더에 혼합하는 단계는, 상기 습식공정법으로 합성한 파우더의 경우, 유기 화합물이 포함된 char 상태의 파우더를 세라믹 섬유와 혼합하는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.

- [청구항 9] 제 8항에 있어서,
상기 세라믹 파우더를 세라믹 섬유와 혼합하는 단계에서는, 첨가하는 세라믹 섬유의 질량비는 상기 char 파우더 대비 0.5~5% 범위인, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 4항에 있어서,
상기 혼합된 파우더를 가압하여 성형하는 단계는, 상기 혼합된 파우더를 몰드에 넣어 가압하여 성형하고,
상기 몰드의 면적을 결정함에 따라 성형체의 면적이 결정되며, 파우더의 양에 따라 두께가 결정되는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 6항에 있어서,
상기 세라믹 파우더는 MgO 파우더, 및 CaO 파우더 중 적어도 어느 하나이고,
상기 페치니 공법(Pechini method)을 통한 MgO 파우더 제조는, 마그네슘 나이트레이트를 증류수에 용해시켜 합성하며, 시트르산을 첨가하여 질산염이 첨가된 용액의 합성을 용이하게 하고 수산화암모늄을 이용하여 적정 pH를 조절하며 합성하는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 8항에 있어서,
상기 제조된 성형체를 고온 열처리하여 다공성 성형체 형태로 제조하는 단계에서, 열처리 단계는 char에 포함된 유기 잔류물을 제거하여 기공을 형성하는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
제조된 다공성 성형체는 30-70%의 porosity를 가지는, 열화학 열저장 성형체의 제조 방법.
- [청구항 14] 제 4항에 있어서,
상기 제조된 성형체를 고온 열처리하는 단계에서, 공기 중에 800 °C 내지 1300 °C의 고온에서 2시간 내지 5시간 수행되는, 열화학 열저장 성형체 제조 방법.
- [청구항 15] 제 4항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 열화학 열저장 성형체.

[도1]



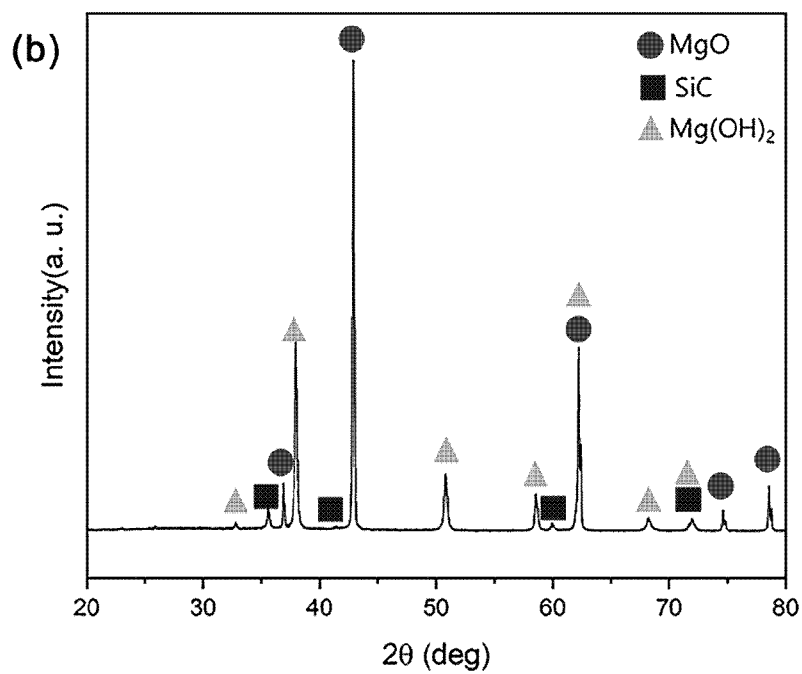
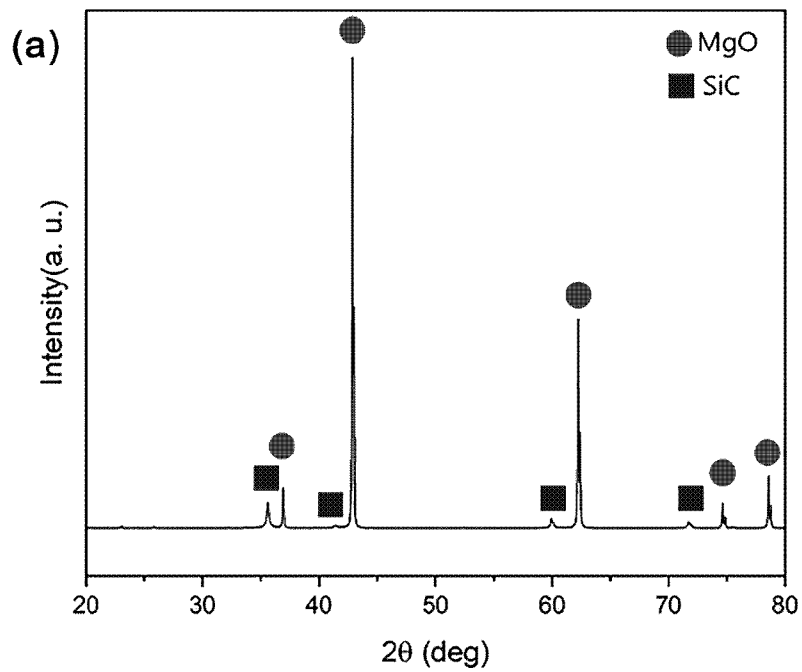
[도2]



[도3]

	MgO (습식 공정 기반)	MgO (습식 공정 기반46) +SiC fiber
Porosity (%)	46	62
Hydration Conversion (%)	84	58
Dehydration Conversion (%)	85	56

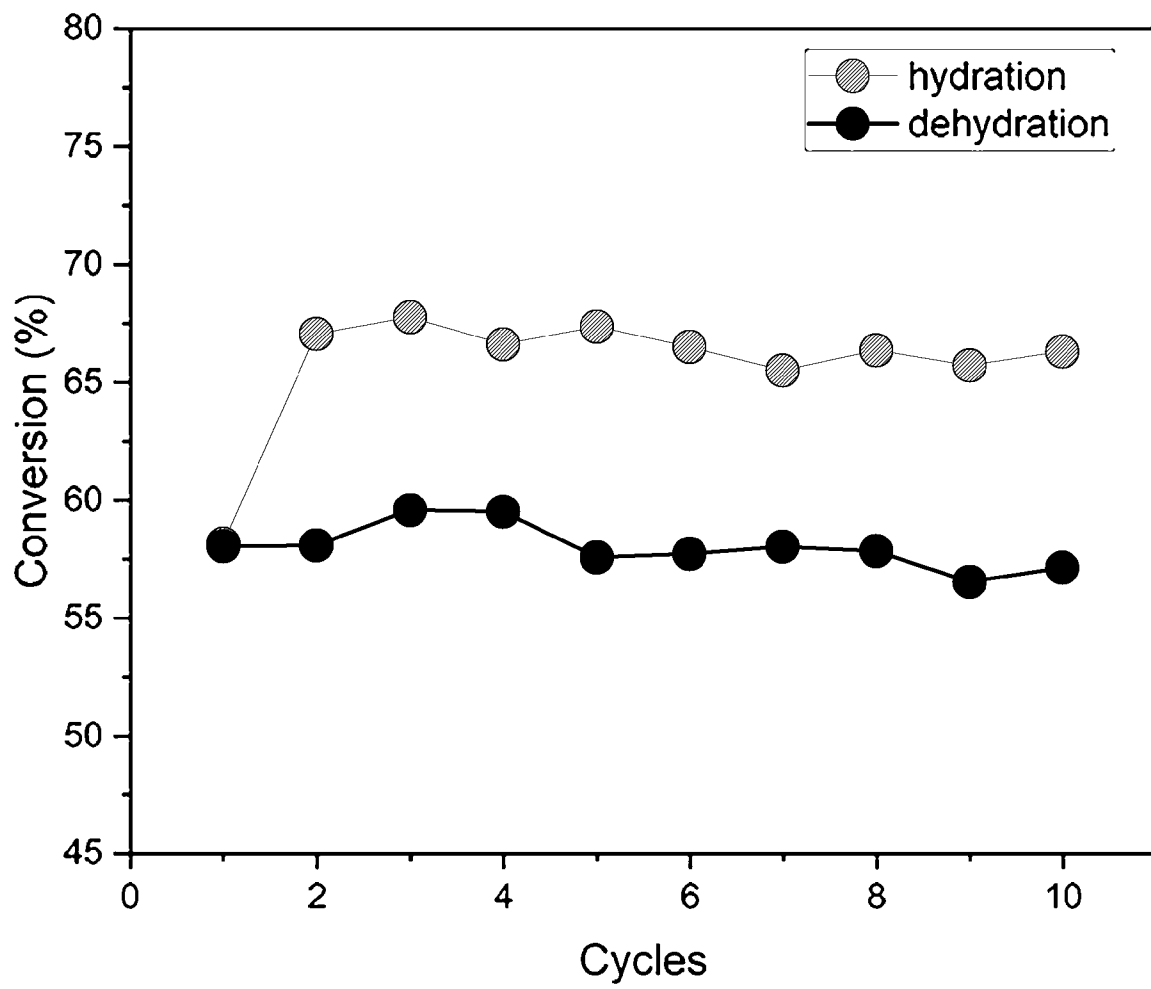
[도4]



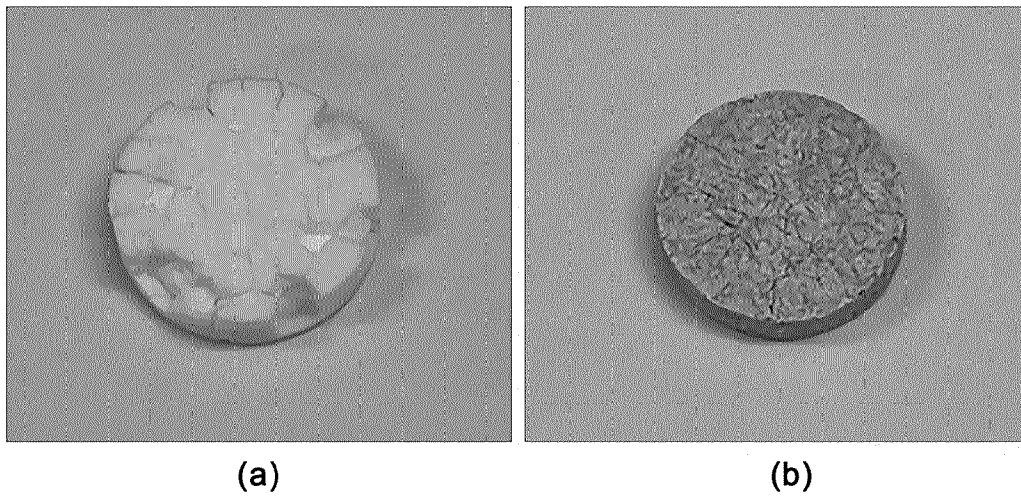
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/008883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/80(2006.01)i; **C04B 35/03**(2006.01)i; **C04B 35/04**(2006.01)i; **C04B 35/64**(2006.01)i; **C04B 38/06**(2006.01)i;
C04B 38/00(2006.01)i; **C09K 5/14**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 35/80(2006.01); B01J 35/04(2006.01); C04B 14/34(2006.01); C04B 35/185(2006.01); C04B 35/64(2006.01);
 C04B 38/00(2006.01); C04B 38/02(2006.01); C04B 38/08(2006.01); C04B 41/85(2006.01); H01M 8/10(2006.01);
 H01M 8/12(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
 Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 열화학 열저장 성형체(thermochemical heat storage molding platform), 축방열싸이클(hydration-dehydration cycle), 세라믹 섬유(ceramic fiber), 산화마그네슘(magnesium oxide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106083140 A (BEIJING SHENWU ELECTRIC POWER TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 09 November 2016 (2016-11-09) See claims 1 and 3; paragraph [0026]; and figures 7-8.	1-15
A	JP 2018-080094 A (ISOLITE INSULATING PRODUCTS CO., LTD.) 24 May 2018 (2018-05-24) See entire document.	1-15
A	JP 2020-045264 A (NGK INSULATORS LTD.) 26 March 2020 (2020-03-26) See entire document.	1-15
A	JP 2538340 B2 (KOMATSU LTD.) 25 September 1996 (1996-09-25) See entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2023

Date of mailing of the international search report

12 October 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/008883**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2008-0010737 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 31 January 2008 (2008-01-31) See entire document.	1-15
A	KR 10-0808976 B1 (GANGNEUNG-WONJU NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION GROUP) 05 March 2008 (2008-03-05) See entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/008883

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106083140	A	09 November 2016	CN	104987077	A	21 October 2015
				CN	106083134	A	09 November 2016
				CN	106083135	A	09 November 2016
				CN	106083136	A	09 November 2016
				CN	106083137	A	09 November 2016
				CN	106083138	A	09 November 2016
				CN	106083139	A	09 November 2016
				CN	106083141	A	09 November 2016
				CN	106083142	A	09 November 2016
				CN	106431383	A	22 February 2017
JP	2018-080094	A	24 May 2018	JP	6607839	B2	20 November 2019
JP	2020-045264	A	26 March 2020	CN	110922212	A	27 March 2020
				CN	110922212	B	19 July 2022
				DE	102019005854	A1	26 March 2020
				DE	102019005854	B4	22 December 2022
				JP	6966984	B2	17 November 2021
				US	11266942	B2	08 March 2022
				US	2020-0094183	A1	26 March 2020
JP	2538340	B2	25 September 1996	DE	69032117	T2	17 September 1998
				EP	0429665	A1	05 June 1991
				EP	0429665	B1	11 March 1998
				JP	03-012365	A	21 January 1991
				JP	03-040971	A	21 February 1991
				JP	07-110789	B2	29 November 1995
				KR	10-1992-0700172	A	19 February 1992
				US	5139720	A	18 August 1992
				WO	90-15785	A1	27 December 1990
KR	10-2008-0010737	A	31 January 2008	None			
KR	10-0808976	B1	05 March 2008	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C04B 35/80(2006.01)i; C04B 35/03(2006.01)i; C04B 35/04(2006.01)i; C04B 35/64(2006.01)i; C04B 38/06(2006.01)i; C04B 38/00(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C04B 35/80(2006.01); B01J 35/04(2006.01); C04B 14/34(2006.01); C04B 35/185(2006.01); C04B 35/64(2006.01); C04B 38/00(2006.01); C04B 38/02(2006.01); C04B 38/08(2006.01); C04B 41/85(2006.01); H01M 8/10(2006.01); H01M 8/12(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 열화학 열저장 성형체(thermochemical heat storage molding platform), 축방열싸이클(hydration-dehydration cycle), 세라믹 섬유(cemamic fiber), 산화마그네슘(magnesium oxide)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CN 106083140 A (BEIJING SHENWU ELECTRIC POWER TECHNOLOGY CO., LTD. 등) 2016.11.09 청구항 1, 3; 단락 [0026]; 도면 7-8	1-15
A	JP 2018-080094 A (ISOLITE INSULATING PRODUCTS CO., LTD.) 2018.05.24 전체 문헌	1-15
A	JP 2020-045264 A (NGK INSULATORS LTD.) 2020.03.26 전체 문헌	1-15
A	JP 2538340 B2 (KOMATSU LTD.) 1996.09.25 전체 문헌	1-15
A	KR 10-2008-0010737 A (한국에너지기술연구원) 2008.01.31 전체 문헌	1-15
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년10월12일(12.10.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년10월12일(12.10.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0808976 B1 (강릉대학교산학협력단) 2008.03.05 전체 문헌	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 106083140 A	2016/11/09	CN 104987077 A	2015/10/21
		CN 106083134 A	2016/11/09
		CN 106083135 A	2016/11/09
		CN 106083136 A	2016/11/09
		CN 106083137 A	2016/11/09
		CN 106083138 A	2016/11/09
		CN 106083139 A	2016/11/09
		CN 106083141 A	2016/11/09
		CN 106083142 A	2016/11/09
		CN 106431383 A	2017/02/22
JP 2018-080094 A	2018/05/24	JP 6607839 B2	2019/11/20
JP 2020-045264 A	2020/03/26	CN 110922212 A	2020/03/27
		CN 110922212 B	2022/07/19
		DE 102019005854 A1	2020/03/26
		DE 102019005854 B4	2022/12/22
		JP 6966984 B2	2021/11/17
		US 11266942 B2	2022/03/08
		US 2020-0094183 A1	2020/03/26
JP 2538340 B2	1996/09/25	DE 69032117 T2	1998/09/17
		EP 0429665 A1	1991/06/05
		EP 0429665 B1	1998/03/11
		JP 03-012365 A	1991/01/21
		JP 03-040971 A	1991/02/21
		JP 07-110789 B2	1995/11/29
		KR 10-1992-0700172 A	1992/02/19
		US 5139720 A	1992/08/18
		WO 90-15785 A1	1990/12/27
KR 10-2008-0010737 A	2008/01/31	없음	
KR 10-0808976 B1	2008/03/05	없음	