



등록특허 10-2342961



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월27일

(11) 등록번호 10-2342961

(24) 등록일자 2021년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/18 (2006.01) C09D 11/02 (2014.01)
H01L 35/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 35/18 (2013.01)
C09D 11/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0081364

(22) 출원일자 2020년07월02일

심사청구일자 2020년07월02일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180082044 A*

KR1020190002194 A*

KR1020190059257 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

손재성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

양성은

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김민석

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 13 항

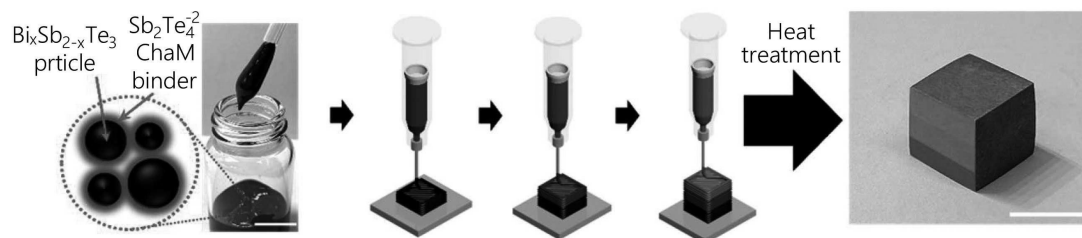
심사관 : 이양근

(54) 발명의 명칭 열전 소재용 잉크가 3D 프린팅된 열전 소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 열전 소재용 잉크가 3D 프린팅된 열전 소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 적층한 복수의 열전층을 포함하는, 열전 소재를 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 35/34 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 적층한 복수의 열전층을 포함하고,
 상기 열전 소재용 잉크는,
 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 열전 입자; 및
 ChaM(Chalcogenidometallate)을 포함하는 무기 바인더;를 포함하고,
 상기 무기 바인더는, 상기 열전 입자 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 50 중량부인 것이고,
 상기 복수의 열전층은,
 $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 제1 열전층;
 상기 제1 열전층 상에 적층되고, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{4.5}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 제2 열전층; 및
 상기 제2 열전층 상에 적층되고, $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 제3 열전층;을 포함하는 것인,
 열전 소재.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 x 값이 감소함에 따라, 피크 ZT(무차원 성능지수) 값이 나타나는 온도가 높아지는 것인,
 열전 소재.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 ChaM(Chalcogenidometallate)은, Sb_2Te_z ($3 \leq z \leq 7$)을 포함하는 것인,
 열전 소재.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 열전 소재용 잉크는,
 글리세롤, 에틸렌 글리콜 또는 이 둘을 포함하는 용매;를 더 포함하는 것인,
 열전 소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 복수의 열전층은, 각각, Bi 및 Sb의 비율이 상이한 열전 입자를 포함하는 것인,

열전 소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복수의 열전층은, 적어도 2 이상의 열전층의 두께가 상이한 것인,

열전 소재.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 열전층, 상기 제2 열전층 및 상기 제3 열전층 중 적어도 1 이상의 열전층의 상기 열전 입자의 농도는 상이한 것인,

열전 소재.

청구항 10

제1항에 있어서,

25 ℃ 내지 250 ℃의 온도범위에서,

ZT 값이 0.3 내지 1.06인 것인,

열전 소재.

청구항 11

Cham(Chalcogenidometallate)을 포함하는 무기 바인더를 용매에 혼합하여 혼합액을 준비하는 단계;

상기 혼합액에 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 열전 입자를 분산시켜 열전 소재용 잉크를 제조하는 단계; 및

상기 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 적층하여 열전층을 형성시키는 단계;를 포함하는,

제1항의 열전 소재의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 열전층을 형성하는 단계; 이후에,

상기 형성된 열전층을 건조 및 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것인,

열전 소재의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 열전층은, 2개 이상 적층되고,

상기 적층된 열전층들은, 각각, 열전 입자의 Bi 및 Sb의 비율이 상이한 열전 소재용 잉크를 사용하여 적층되는 것인,

열전 소재의 제조방법.

청구항 14

전극부; 및

제1항의 열전 소재를 포함하는 열전부;를 포함하는,

열전 소자.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 열전부의 온도차 (ΔT) 가 236 °C일 때,

최대 전압이 55 mV 이상이고, 최대 전력 밀도는 250 mW/cm^2 이상인 것인,

열전 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전 소재용 잉크가 3D 프린팅된 열전 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 화석 연료 고갈에 따른 에너지 부족 문제와 온실 가스 배출에 의한 환경 문제를 해결하기 위하여 세계적으로 대체 에너지원 확보를 위한 노력이 전개되고 있다. 이에 따라 태양광 발전, 연료전지, 풍력발전 등을 비롯한 다양한 신재생에너지 기술 및 에너지 효율을 향상시키기 위한 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 그 중에서도 자동차 엔진, 공장 설비, 발전소 터빈, 가전제품 등과 같은 장치가 작동할 때 발생하는 폐열을 활용한 열전 발전 시스템은 열에너지의 효율 향상에 있어 획기적인 방법이라고 할 수 있다.

[0004] 열전 발전은 고온과 저온 사이의 온도차 때문에 생기는 열에너지의 이동 현상을 전기에너지로 변환하는 기술로, 열전 소재의 양단의 온도차가 존재할 때 소재 내부에서 전하 캐리어가 확산되면서 발생한다. 이러한 열전 발전은 가정용에서부터 산업용, 공업용에 이르기까지 응용분야가 광범위하며, 친환경적인 고체 발전 방식으로 시스템이 간단하여 구축 및 관리가 용이한 장점이 있다.

[0005] 일부 조사 결과에 따르면, 미국에서 온도별로 폐기되는 총 에너지원의 78 %가 저온 영역(200 °C 이하)에 해당한다. 이에 따라, 종래 저온에서 높은 에너지 변환 효율을 나타내는 것으로 알려진 BiSbTe 기반의 열전 소재에 관한 연구들이 활발하게 진행되고 있다.

[0006] 열전 소재들의 에너지 변환 효율은 일반적으로 무차원 열전성능지수 (dimensionless figure of merit) $ZT = T\sigma / S^2 / \kappa$ 로 평가되는데, 여기서 σ 는 전기전도도, S 는 제백계수, 그리고 κ 는 열전도도를 의미한다.

[0007] BiSbTe 기반의 열전소재들의 ZT 값들은 상온에서 대략 1.0에 달하나, 특정 좁은 온도 영역에서만 최대 ZT 값을 나타내는 한계가 있으며, 온도가 증가함에 따라 ZT 값이 감소하여 열전 발전기 적용이 제한된다. 이를 해결하기 위해, BiSbTe의 조성을 조정하거나 Cd, Ag 등을 도핑하는 연구들이 진행되었으나, ZT 피크의 현저한 감소를 보였다.

[0008] 따라서, 저온 영역에서 높은 에너지 변환 효율을 확보하면서, 넓은 온도 영역에서 높은 열전 성능을 고르게 나타낼 수 있는 열전 소재의 개발이 요구된다.

[0009] 전술한 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

[0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 저온 영역에서 높은 에너지 변환 효율을 확보하면서, 넓은 온도 영역에서 높은 열전 성능을 고르게 나타낼 수 있는 열전 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 그러나, 본 발명이 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 측면은, 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 적층한 복수의 열전층을 포함하는, 열전 소재를 제공한다.

[0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 열전 입자; 및 ChaM(Chalcogenidometallate)을 포함하는 무기 바인더;를 포함하고, 상기 무기 바인더는, 상기 열전 입자 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 50 중량부인 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 x 값이 감소함에 따라, 피크 ZT(무차원 성능지수) 값이 나타나는 온도가 높아지는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 ChaM(Chalcogenidometallate)은, Sb_2Te_3 ($3 \leq z \leq 7$)을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, 글리세롤, 에틸렌 글리콜 또는 이 둘을 포함하는 용매;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수의 열전층은, 각각, Bi 및 Sb의 비율이 상이한 열전 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수의 열전층은, 적어도 2 이상의 열전층의 두께가 상이한 것일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수의 열전층은, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 제1 열전층; 상기 제1 열전층 상에 적층되고, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{4.5}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 제2 열전층; 및 상기 제2 열전층 상에 적층되고, $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 제3 열전층;을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 열전층, 상기 제2 열전층 및 상기 제3 열전층 중 적어도 1 이상의 열전층의 상기 열전 입자의 농도는 상이한 것일 수 있다.

[0023] 일 실시형태에 따르면, 25 ℃ 내지 250 ℃의 온도범위에서, ZT 값이 0.3 내지 1.06인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 측면은, ChaM(Chalcogenidometallate)을 포함하는 무기 바인더를 용매에 혼합하여 혼합액을 준비하는 단계; 상기 혼합액에 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 열전 입자를 분산시켜 열전 소재용 잉크를 제조하는 단계; 및 상기 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 적층하여 열전층을 형성시키는 단계;를 포함하는, 열전 소재의 제조방법을 제공한다.

[0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전층을 형성하는 단계; 이후에, 상기 형성된 열전층을 건조 및 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전층은, 2개 이상 적층되고, 상기 적층된 열전층들은, 각각, 열전 입자의 Bi 및 Sb의 비율이 상이한 열전 소재용 잉크를 사용하여 적층되는 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 열전 소재 또는 상기 제조방법으로 제조된 열전 소재를 포함하는 열전부;를 포함하는, 열전 소자를 제공한다.
- [0028] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전부의 온도차 (ΔT)가 236 °C일 때, 최대 전압이 55 mV 이상이고, 최대 전력 밀도는 250 mW/cm^2 이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 열전 소재는, 열전 입자의 원소간 조성 비율이 상이한 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 다층의 열전층을 적층함으로써, 광범위한 온도 영역에서 높은 열전 성능을 고르게 나타낼 수 있으며, 열전층 경계면의 열 및 전기 손실을 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따른 열전 소재용 잉크는, 3D 프린팅에 적합한 유동학적 특성을 나타낼 뿐만 아니라, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 열전 입자의 원소간 조성 비율을 조절함으로써 최대 ZT 값을 나타내는 온도를 제어할 수 있는 특징이 있다.
- [0032] 나아가, 본 발명에 따른 열전 소재의 제조방법은, 3D 프린팅 방식을 통하여 이종 소재 간의 추가적인 접합과정 없이 연속적인 적층을 통하여 열전 소재를 제조함으로써, 공정을 간소화하고 비용을 절감할 수 있으며, 이종 소재간 호환성을 높일 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재의 제조 과정을 나타낸 도면이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재에서 각 열전층의 온도에 따른 ZT 값을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재의 각 열전층의 온도에 따른 호환성 계수를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는, 25 °C에서 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재용 잉크의 저장 모듈러스 (G')를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는, 25 °C에서 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재용 잉크의 동적 점도 (η') 및 손실 탄젠트 ($\tan \delta$) 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은, 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅으로 적층하여 형성된 10 mm x 10 mm x 10 mm 크기의 열전 소재(스케일 바 10 mm) 및 CCD 이미지(스케일 바 1 mm)를 나타낸 것이다.
- 도 7은, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전 입자 ($x = 0.3 - 0.6$)를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 열전 소재의 사진(스케일 바 10 mm)이다.
- 도 8은, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전 입자 ($x = 0.3 - 0.6$)를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 열전 소재의 XRD 패턴이다. 여기서, 수직선은 벌크 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 에 해당하는 피크를 나타낸다.
- 도 9는, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 입자를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 열전 소재의 SEM 이미지이다.
- 도 10은, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전 입자 ($x = 0.3 - 0.6$)를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 소재의 상대 밀도 및 다공성을 나타낸 그래프이다.
- 도 11은, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 ChaM 25 %를 포함하는 열전 소재용 잉크로 적층된 열전층 및 $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 와 ChaM 25 %를 포함하는 열전 소재용 잉크로 적층된 열전층 사이의 계면을 보여주는 SEM 이미지(스케일 바 200 μm)이다.
- 도 12는, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 열전 소재의 온도에 따른 ZT 값을 나타낸 그래프이다.

도 13은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 발전기 및 열전층의 온도 분포를 나타낸 것이다.

도 14는, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 의 열전 입자가 포함된 3개의 열전층을 포함하는 열전 발전기의 출력 전력 및 효율 측정 설정을 보여주는 그림이다.

도 15는, 상이한 ΔT 에서의 열전 발전기의 출력 전압 및 전력을 나타낸 그래프이다.

도 16은, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 의 열전 입자가 포함된 3개의 열전층을 포함하는 열전 발전기와 3D 프린팅된 $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 열전 발전기의 실험 및 FEM에서의 출력 전력 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 17은, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 의 열전 입자가 포함된 3개의 열전층을 포함하는 열전 발전기 및 기준 데이터에 대한 ΔT 의 함수로서 최대 에너지 변환 효율(η)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 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.
- [0036] 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.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] 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.
- [0040] 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.
- [0042] **열전 소재**
- [0043] 본 발명의 일 측면은, 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 적층한 복수의 열전층을 포함하는, 열전 소재를 제공한다.
- [0044] 본 발명에 따른 열전 소재는, 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 다층의 열전층을 적층함으로써, 광범위한 온도 영역에서 높은 열전 성능을 고르게 나타낼 수 있는 효과가 있다.
- [0045] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전 소재용 잉크는, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 열전 입자; 및 ChaM(Chalcogenidometallate)을 포함하는 무기 바인더;를 포함하고, 상기 무기 바인더는, 상기 열전 입자 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 50 중량부인 것일 수 있다.
- [0046] 상기 열전 소재용 잉크는, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 열전 입자를 포함하여 상온 영역에서 높은 에너지 변환 효

율을 가지며, 원소간 조성 비율을 조절함으로써 최대 ZT값을 나타내는 온도 범위를 제어할 수 있다.

- [0047] 또한, 온도 영역 별 높은 열전 효율을 나타내는 열전 소재용 잉크를 다층으로 적층하여 광범위한 온도 영역에서 높은 열전 성능을 나타내는 열전 소재를 얻을 수 있으며, 적층된 열전층 간의 호환성이 우수하여 계면에서 열 및 전기 손실을 방지할 수 있다.
- [0049] 상기 무기 바인더는, 열전 소재용 잉크 내 열전 입자의 소결을 촉진하여 다층의 열전층 형성 시 열전층 계면의 융합을 향상시킬 수 있다.
- [0050] 또한, 열전 소재용 잉크의 열전 입자와 정전기적 상호작용을 통해 열전 소재용 잉크의 점탄성을 향상시킬 수 있으며, 열전 입자에 전하를 제공하여 이로부터 형성된 열전 소재의 열전 성능을 높일 수 있고, 열전 소재용 잉크의 건조 및 소결 시에 열전 소재가 치밀하고 견고하게 형성되도록 할 수 있다.
- [0051] 상기 무기 바인더는, 상기 열전 입자 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 50 중량부일 수 있고, 바람직하게는, 상기 열전 입자 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 40 중량부일 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 상기 열전 입자 100 중량부에 대하여 15 중량부 내지 35 중량부일 수 있고, 더욱 더 바람직하게는, 상기 열전 입자 100 중량부에 대하여 20 중량부 내지 30 중량부일 수 있다.
- [0052] 만일, 상기 무기 바인더의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 열전 소재용 잉크를 적층하여 다층의 열전층을 형성시킬 때 열전층 계면의 미세 구조가 약화되어 크랙이 형성될 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 상기 무기 바인더의 함량이 상기 범위를 초과할 경우, 소결 시 측면 수축이 증가하여 열전층 계면의 미세구조를 약화시킬 수 있고, 상기 무기 바인더의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 소결 촉진 효과가 저하되어 계면의 융합이 저하되어 열전층 계면의 미세구조를 약화시킬 수 있다.
- [0055] 일 실시형태에 따르면, 상기 x 값이 감소함에 따라, 피크 ZT(무차원 성능지수) 값이 나타나는 온도가 높아지는 것일 수 있다.
- [0056] 즉, 상기 x 값이 감소함에 따라, 열전 소재의 최대 ZT(무차원 성능지수) 값이 나타나는 온도가 높아지는 것일 수 있다.
- [0057] 상기 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 열전 입자는, 하나의 홀을 제공하는 SbTe 안티사이트 결함의 형성에 의해 홀 농도를 증가시키므로, x 값이 감소함에 따라 피크 ZT 값이 나타나는 온도가 높아진다. 상기 x 값이 감소함에 따라, 형성되는 열전 소재의 홀 농도 및 홀 이동도가 감소할 수 있다.
- [0058] 일 실시형태에 따르면, 상기 x 값이 증가함에 따라, 형성되는 열전 소재의 상온 전기 전도도는 감소하는 것일 수 있다.
- [0060] 일 실시형태에 따르면, 상기 ChaM(Chalcogenidometallate)은, Sb_2Te_z ($3 \leq z \leq 7$)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0061] 상기 Sb_2Te_z ($3 \leq z \leq 7$)는, 열전 소재용 잉크가 소결 과정에서 높은 밀도와 큰 결정립 크기를 갖도록 할 수 있고, 궁극적으로, 열전 소재가 높은 ZT 값, 전기전도도 및 제백계수와 낮은 열전도도를 구현할 수 있도록 한다.
- [0062] 일례로, 상기 ChaM(Chalcogenidometallate)은, $\text{Sb}_2\text{Te}_4^{2-}$ 음이온 분자일 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 따르면, 글리세롤, 에틸렌 글리콜 또는 이 둘을 포함하는 용매;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0065] 상기 용매는, 열전 소재용 잉크가 적절한 수준의 점탄성을 확보할 수 있도록 한다.
- [0066] 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.
- [0068] 본 발명에 따른 열전 소재는, 열전 입자의 원소간 조성 비율이 상이한 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅 방식으로 다층의 열전층을 적층함으로써, 광범위한 온도 영역에서 높은 열전 성능을 고르게 나타낼 수 있는 효과가 있다.
- [0069] 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.

- [0070] 바람직하게는, 상기 3D 프린팅 방식은, FDM(Fused Deposition Modelling) 방식 일 수 있다.
- [0071] 상기 FDM 방식은, 투입된 재료가 X, Y, Z 축으로 움직이는 프린터의 노즐에서 토출 되면서 3차원 형상을 제조하는 방식으로, 3D 프린팅 방식 중 가장 기초적이며 저렴한 공정이다.
- [0072] 본 발명에 따른 열전 소재는, 상기 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 적층하여 복수의 열전층을 형성시킴으로써, 단일 공정으로 정밀하게 설계될 수 있다.
- [0073] 특히, 상이한 조성을 갖는 열전 소재용 잉크를 순차적으로 적층함으로써, 온도 구간 별 상이한 열전 성능을 갖는 복수의 열전층들을 포함함으로써, 넓은 온도 범위에서 열전 성능을 확보할 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수의 열전층은, 각각, Bi 및 Sb의 비율이 상이한 열전 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0076] 즉, 상기 복수의 열전층은, 동일 원소계 열전 입자를 사용하여 열전층 사이에 호환성을 높이면서, 각각 상이한 원소 비율을 가진 열전 입자를 포함함으로써, 최대 ZT 값을 나타내는 온도 구간을 달리할 수 있다. 이를 통해 궁극적으로 열전 소재가 넓은 온도 범위에서 높은 열전 성능이 구현될 수 있도록 한다.
- [0077] 상기 Bi 및 Sb의 비율은, $x : 2-x$ 일 수 있고, 여기서 x 는 0.3 내지 0.6일 수 있다.
- [0078] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수의 열전층은, 적어도 2 이상의 열전층의 두께가 상이한 것일 수 있다.
- [0079] 상기 두께는, 열전층의 온도 분포, 열 유속, 전위 분포를 고려하여 결정될 수 있다.
- [0080] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수의 열전층은, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 제1 열전층; 상기 제1 열전층 상에 적층되고, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{4.5}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 제2 열전층; 및 상기 제2 열전층 상에 적층되고, $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 제3 열전층;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0081] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 열전층에서 최대 ZT 값이 나타나는 온도가 가장 낮고, 상기 제3 열전층에서 최대 ZT 값이 나타나는 온도가 가장 높은 것일 수 있다.
- [0082] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 열전층의 두께는 전체 열전층의 두께의 32 % 내지 40 %일 수 있고, 상기 제2 열전층의 두께는 전체 열전층의 두께의 30 % 내지 38 %일 수 있으며, 상기 제3 열전층의 두께는 전체 열전층의 두께의 25 % 내지 35 %일 수 있다.
- [0083] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 열전층, 상기 제2 열전층 및 상기 제3 열전층 중 적어도 1 이상의 열전층의 상기 열전 입자의 농도는 상이한 것일 수 있다.
- [0084] 일 실시형태에 따르면, 본 발명에 따른 열전 소재는, 25 °C 내지 250 °C의 온도범위에서, ZT 값이 0.3 내지 1.06인 것일 수 있다.
- [0085] 바람직하게는, 25 °C 내지 250 °C의 온도범위에서, ZT 값이 0.5 내지 1.06인 것일 수 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 열전 소재는, 25 °C 내지 250 °C의 광범위한 온도 범위에서, 0.5 이상의 ZT 값을 구현할 수 있다.
- [0087] 본 발명에 따른 열전 소재는, 온도 구간 별 열전 성능이 상이한 복수의 열전층을 포함하여 넓은 온도 범위에서 우수한 열전 성능을 구현할 수 있으며, 열전층 사이에 호환성이 우수하여 열전층 계면의 열 및 전기 손실을 방지할 수 있다.
- [0089] **열전 소재의 제조방법**
- [0090] 본 발명의 또 다른 측면은, ChaM(Chalcogenidometallate)을 포함하는 무기 바인더를 용매에 혼합하여 혼합액을 준비하는 단계; 상기 혼합액에 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.6$) 열전 입자를 분산시켜 열전 소재용 잉크를 제조하는 단계; 및 상기 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 적층하여 열전층을 형성시키는 단계;를 포함하는, 열전 소재의 제조방법을 제공한다.
- [0091] 본 발명에 따른 열전 소재의 제조방법은, 3D 프린팅 방식을 통하여 이종 소재 간의 추가적인 접합 과정 없이 연속적인 적층을 통하여 열전 소재를 제조함으로써, 공정을 간소화하고 비용을 절감할 수 있으며, 이종 소재간 호

환성을 높일 수 있는 효과가 있다.

- [0092] 또한, 3D 프린팅 방식을 통한 적층은, 열전층 경계면에서 전기적 및 열 손실 없이 열전 소재의 구조를 정밀하게 제어할 수 있다. 특히, 온도 분포, 열 유속, 전류 밀도의 수치 분석을 통해 열전 소재의 기하학적 형태를 설계할 수 있다.
- [0093] 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. 바람직하게는, 상기 3D 프린팅 방식은, FDM(Fused Deposition Modelling) 방식 일 수 있다.
- [0095] 상기 무기 바인더는, Sb 전구체와, Te 전구체를 용매에 용해시켜, Sb 및 Te를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 Sb 및 Te를 포함하는 용액에 아세토니트릴을 첨가 후 원심 분리로 침전시키는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0096] 여기서, 상기 용매는, 알킬티올(alkylthiol), 알킬디티올(alkyldithiol) 또는 이 둘; 및 알킬아민(alkylamine), 알킬디아민(alkyldiamine) 또는 이 둘;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0098] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전층을 형성하는 단계; 이후에, 상기 형성된 열전층을 건조 및 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0099] 상기 열처리하는 단계는, 300 ℃ 내지 600 ℃의 온도 범위에서 1 시간 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 열처리하는 단계는, 400 ℃ 내지 500 ℃의 온도 범위에서 1 시간 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0100] 일 실시형태에 따르면, 상기 열처리하는 단계는, H₂ 분위기 하에서 수행될 수 있다. H₂ 분위기 즉, 환원 환경은, 열전 입자의 표면 산화층을 제거하여 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0102] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전층은, 2개 이상 적층되고, 상기 적층된 열전층들은, 각각, 열전 입자의 Bi 및 Sb의 비율이 상이한 열전 소재용 잉크를 사용하여 적층되는 것일 수 있다.
- [0103] 상기 열전층들은, 동일 원소계 열전 입자를 포함하여 열전층 사이에 호환성이 우수하며, 각각 상이한 원소 비율을 가진 열전 입자를 포함함으로써, 피크 ZT 값을 나타내는 온도 구간을 달리할 수 있다. 이를 통해 궁극적으로 열전 소재가 넓은 온도 범위에서 높은 열전 성능이 구현될 수 있도록 한다.
- [0104] 상기 Bi 및 Sb의 비율은, x : 2-x 일 수 있고, 여기서 x는 0.3 내지 0.6일 수 있다.
- [0105] 상기 열전층은, 상이한 열전 소재용 잉크를 사용하여 순차적으로 한 층씩 적층되는 것일 수 있고, 별도의 접착 공정 없이 연속적으로 적층될 수 있다.
- [0107] **열전 소자**
- [0108] 본 발명의 다른 측면은, 전극부; 및 상기 열전 소재 또는 상기 제조방법으로 제조된 열전 소재를 포함하는 열전부;를 포함하는, 열전 소자를 제공한다.
- [0109] 일 실시형태에 따르면, 상기 열전부의 온도차 (ΔT) 가 236 ℃일 때, 최대 전압이 55 mV 이상이고, 최대 전력 밀도는 250 mW/cm² 이상인 것일 수 있다.
- [0110] 본 발명에 따른 열전 소자는, 비교적 큰 온도차에서도 열전 성능을 확보함으로써, 열전 발전기의 전기 에너지 생산량을 증가시킬 수 있다.
- [0112] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0113] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0115] **실시예 1. 열전 소재의 제조**
- [0116] **열전 소재용 잉크의 제조**
- [0117] Bi_xSb_{2-x}Te₃ (x = 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55 및 0.6)의 화학적 조성을 갖는 열전 분말은 고에너지 볼밀링

공정(Fritsch Monomill, Pulverisette, Germany)을 350 rpm에서 11 시간 동안 수행하여 기계적 합금화에 의해 제조되었다.

[0118] 지르코니아 (ZrO_2) 밀링 용기를 직경이 5 mm 인 지르코니아 그라인딩 볼과 함께 사용하였고, 볼 대 분말의 비율은 중량이 5 : 1이었다. $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ 합금의 형성은 XRD 분석을 통해 확인되었다.

[0119] Sb_2Te_4 ChaM 결합제는 실온에서 N_2 가 채워진 글로브 박스에서 4 ml의 에탄티올 및 16 ml의 에틸렌 디아민의 공용매에 0.64 g의 Sb 분말 및 1.36 g의 Te 분말을 용해시킴으로써 합성되었다. 24 시간 이상 동안 교반한 후, Sb 분말 및 Te 분말은 용해되었고, 용액은 짙은 자주색으로 변화했다.

[0120] 40 ml의 아세토니트릴을 Sb_2Te_4 ChaM 용액에 첨가한 후, ChaM 결합제를 7500 rpm에서 10 분 동안 원심 분리하여 침전시킨 뒤, 진공하에 30분 동안 건조시켰다.

[0121] 4 g의 열전 분말 및 1 g의 ChaM의 혼합물을 4 g의 글리세롤에 분산시키고, 용액을 유성 원심 혼합기(ARM-100, Thinky)에서 2 시간 동안 혼합하여 잉크를 완전히 균질화시켰다.

[0122] 열전 소재의 제조

[0123] 제조된 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 적층하여 열전소재를 제조하였다. 3D 프린팅은 온도와 압력을 제어하여 자체 제작된 공압식 압출 기반 3D 프린터를 사용하여 실행되었다. 5 ml 주사기 배럴(Saejong) 내 열전 소재용 잉크를 260 μm 에서 920 μm 까지 다양한 내경을 갖는 금속 노즐로 증착하였다.

[0124] 조성적으로 구획된 열전 레그(leg)를 인쇄하기 위해, 적합한 3 개의 열전 소재용 잉크를 층별로 순차적으로 증착하였다. 소프트웨어(Ultimaker Cura)에 의해 설계된 그리드 구조를 사용하여 열전 소재용 잉크를 흑연 기판에 인쇄하였다. 공압식 디스펜서를 사용하여 잉크 유량을 제어하였다. 인쇄된 물체를 핫 플레이트상에서 110 $^{\circ}C$ 에서 48 시간 동안 건조시키고, 15 % H_2 및 85 % Ar 혼합 가스가 유동하는 튜브 퍼니스에서 450 $^{\circ}C$ 의 온도로 2 시간 동안 어닐링하였다.

[0126] 실험예 1. 열전 소재의 열전 성능 지수 및 열전층 간 호환성 평가

[0127] $Bi_{0.35}Sb_{1.65}Te_3$, $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 및 $Bi_{0.55}Sb_{1.45}Te_3$ 열전 입자를 각각 포함하는 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 순차적으로 적층하여 열전 소재를 제조하고, 분획된 각 블록 즉, 각 열전층의 온도에 따른 ZT 값 및 호환성 계수를 측정하였다.

[0129] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재의 제조 과정을 나타낸 도면이다.

[0130] 도 1을 참조하면, 조성이 상이한 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅 방식으로 순차적으로 적층함으로써, 열전 입자의 조성이 상이한 열전층이 다층으로 적층된 형태의 열전 소재가 제조됨을 확인할 수 있다.

[0131] 구체적으로, 맨 아래 열전층은 $Bi_{0.35}Sb_{1.65}Te_3$ 열전 입자를 포함하고, 중간층은 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 열전 입자를 포함하며, 가장 위의 열전층은 $Bi_{0.55}Sb_{1.45}Te_3$ 열전 입자를 포함한다.

[0132] 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재에서 각 열전층의 온도에 따른 ZT 값을 나타낸 그래프이다.

[0133] 도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재의 각 열전층의 온도에 따른 호환성 계수를 나타낸 그래프이다.

[0134] 도 2 및 도 3을 참조하면, 3D 프린팅에 의해 제조된 열전 재료는 피크 ZT 값이 확장되고, 실온에서 250 $^{\circ}C$ 까지의 온도 범위에서 완전한 호환성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0136] 실험예 2. 열전 소재용 잉크의 유변학적 특성 및 3D 인쇄성 평가

[0137] 열전 소재용 잉크의 유변학적 특성은 25 $^{\circ}C$ 에서 동축 실린더 형상이 장착된 300 개의 진동레오미터 (Haake MARS III, Thermo Scientific)를 사용하여 측정하였다.

[0138] 응력 스위프 테스트 및 주파수 스위프 테스트는 각각 1 rad/s의 주파수에서 0.005 - 300 Pa의 응력 범위와 1 Pa의 일정한 응력에서 0.07 - 300 rad/s의 주파수 범위에서 수행되었다.

[0140] 도 4는, 25 $^{\circ}C$ 에서 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재용 잉크의 저장 모듈러스 (G')를 나타낸 그래프이

다.

- [0141] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 열전 소재용 잉크는 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 조성에 관계없이 최대 약 10 Pa의 전단 응력 범위에서 비슷한 선형 점탄성 영역을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이는 유사한 유변학적 특성을 가지고 있음을 나타내는 것이다.
- [0142] 도 5는, 25 °C에서 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 소재용 잉크의 동적 점도 (η') 및 손실 탄젠트 ($\tan \delta$) 곡선을 나타낸 그래프이다.
- [0143] 도 5를 참조하면, 잉크의 동적 점도 (η')는 주파수가 증가함에 따라 감소하고, 손실 인자($\tan \delta$)는 강한 탄성 거동을 나타내어 우수한 유동성 및 구조 회복성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0144] 또한, 모든 열전 소재용 잉크는 넓은 주파수 범위에서 비슷한 유변학적 특성을 나타냈다.
- [0145] 도 6은, 열전 소재용 잉크를 3D 프린팅으로 적층하여 형성된 10 mm x 10 mm x 10 mm 크기의 열전 소재(스케일 바 10 mm) 및 CCD 이미지(스케일 바 1 mm)를 나타낸 것이다.
- [0146] 도 6을 참조하면, 열전 소재용 잉크의 바람직한 점탄성으로 인하여, 점탄성 잉크의 층별 증착에 의해 10 mm x 10 mm x 10 mm의 크기를 갖는 센티미터 규모의 열전 소재가 단일 공정으로 쉽게 얻어지는 것을 확인할 수 있다.
- [0148] **실험예 3. 열전 소재의 구조적 특성 평가**
- [0149] 열전 소재의 구조적 특성을 평가하기 위해, X'Celerator 검출기가 장착된 40 kV 및 30 mA에서 작동하는 Cu K α X-선 공급원(파장 1.5418 nm)을 가진 X'pert Pro (PANalytical)를 사용하여 XRD 패턴을 수집하였다.
- [0150] 미세 구조는 10 kV에서 작동된 전계 효과 SEM (Nova-NanoSEM230, FEI 및 S-4800 Hitachi High-Technologies)을 사용하여 특성화되었고, Olympus BX51M을 사용하여 광학 현미경 이미지를 얻었다.
- [0152] 도 7은, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전 입자 ($x = 0.3 - 0.6$)를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 열전 소재의 사진(스케일바 10 mm)이다.
- [0153] 도 8은, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전 입자 ($x = 0.3 - 0.6$)를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 열전 소재의 XRD 패턴이다. 여기서, 수직선은 벌크 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 에 해당하는 피크를 나타낸다.
- [0154] 도 7 및 도 8을 참조하면, 형성된 열전 소재 모두 2차 상의 형성 없이 잘 소결되었음을 확인할 수 있다.
- [0155] 도 9는, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 입자를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 열전 소재의 SEM 이미지이다.
- [0156] 도 9를 참조하면, 형성된 열전 소재에서 수십 마이크로미터 크기의 잘 소결된 입자 및 수 마이크로미터 크기의 기공을 확인할 수 있다.
- [0157] 도 10은, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전 입자 ($x = 0.3 - 0.6$)를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 소재의 상대 밀도 및 다공성을 나타낸 그래프이다.
- [0158] 도 10을 참조하면, ChaM의 소결 효과로 인해 모든 열전소재는 가열 시 상당한 부피 수축을 나타내는 것을 알 수 있으며, 소결 수축은 조성에 관계없이 재현성이 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 모든 열전 소재는, 75 - 80 %의 상대 밀도와 20-25 %의 다공성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0159] 도 11은, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 와 ChaM 25 %를 포함하는 열전 소재용 잉크로 적층된 열전층 및 $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 와 ChaM 25 %를 포함하는 열전 소재용 잉크로 적층된 열전층 사이의 계면을 보여주는 SEM 이미지(스케일바 200 μm)이다.
- [0160] 도 11의 삽입된 이미지는, 고해상도의 SEM 이미지(스케일바 25 μm)이다.
- [0161] 도 11을 참조하면, ChaM의 소결 촉진 효과로 인해 구획된 열전층 사이의 계면이 잘 융합된 것을 확인할 수 있다.
- [0163] **실험예 4. 열전 소재의 열전 특성 평가**
- [0164] 전기 전도도 및 Seebeck 계수는 열분석기 (SBA458 Nemesis, Netzsch, Germany)를 사용하여 25 °C 내지 250 °C의 온도 범위, Ar 분위기 하에서 동시에 측정되었다. 측정 시 치수가 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 인 직육면체 모양의 샘플

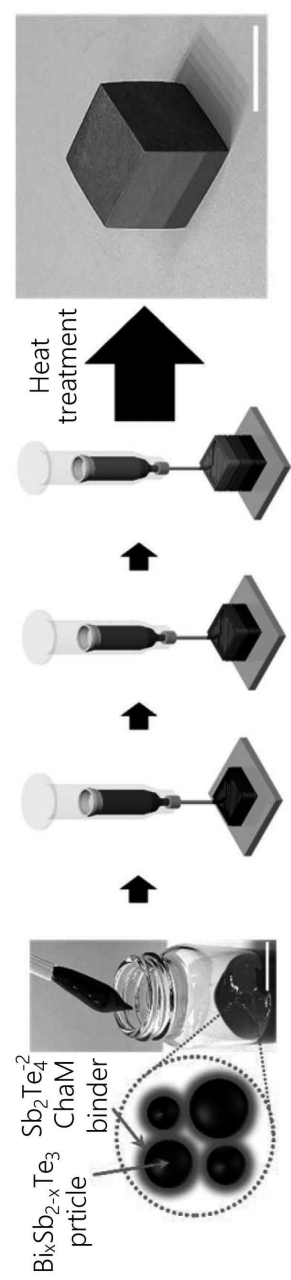
을 사용하였다.

- [0165] 열전도도(κ)는 $\kappa = \rho C_p D$ 관계에서 계산되었으며, 여기서 ρ 는 밀도이고, C_p 는 비열 용량이고 D 는 열확산도이다.
- [0166] 레이저 확산 분석기 (LFA-457, Netzsch, Germany)를 사용하여 25 °C 내지 250 °C의 온도 범위에서 열 확산율을 측정하였다. Bi_2Te_3 및 Sb_2Te_3 의 비열 용량 값을 갖는 혼합물의 법칙을 사용하여 샘플의 비열 용량을 결정하였다.
- [0167] 직육면체 형상의 부피 및 중량을 측정함으로써 샘플의 밀도를 추정하였다.
- [0168] 캐리어 농도 및 이동성은 0.55 T의 자기장을 갖는 홀 측정 시스템 (HMS-5000, 332 ECOPIA)에 의해 실온에서 측정되었다.
- [0170] 도 12는, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전 입자를 포함하는 열전 소재용 잉크를 사용하여 3D 프린팅된 열전 소재의 온도에 따른 ZT 값을 나타낸 그래프이다.
- [0171] 도 12를 참조하면, $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ 열전 입자 조성의 x 가 증가함에 따라 실온에서 250 °C로 피크 ZT가 이동하는 것을 확인할 수 있다.
- [0172] 또한, 75 °C에서 $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 에 대해 1.06의 최고 ZT가 관찰되는 것을 알 수 있다. $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 는 250 °C의 최고 온도에서 ZT가 0.76에 도달했는데, 이는 실온에서 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ 의 피크 ZT에 비해 3 배 높은 것이다.
- [0174] **실험예 5. 열전 발전기의 열전 특성 평가**
- [0175] 1.5 mm (13 mm x 25 mm)의 두께를 가진 Cu 플레이트를 상부 및 하부 전극으로 사용하여 열전 발전기를 제조하였다.
- [0176] 3D 프린팅된 열전 레그(10mm x 10mm x 10mm)는 250 °C에서 42Sn-58Bi 솔더 페이스트를 사용하여 전극들 사이에 칩핑하였다.
- [0177] 열전 발전기의 출력 전력을 측정하기 위해 세라믹 히터 (10mm x 10mm)를 열원으로 사용했으며, 열 발산을 방지하기 위해 열전 레그와 비슷한 크기를 사용하였다. 냉각 측 온도는 $1.01 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 의 유속을 갖는 물 순환 냉각기를 사용하여 21 °C에서 유지되었다.
- [0178] 발전 측정을 위해, 열전 발전기를 각각의 온도 차이에서 Keithley 2400에 연결하였고 최대 전력 출력 (P)을 $P = V^2 / 4R$ 을 사용하여 계산하였다.
- [0180] 도 13은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 열전 발전기 및 열전층의 온도 분포를 나타낸 것이다.
- [0181] 도 13을 참조하면, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 의 열전 입자가 포함된 3개의 열전층을 포함하는 열전 발전기는, 온도 분포, 열 유속, 전위 분포를 고려하여 최적의 발전 성능을 구현할 수 있도록 설계된 구조임을 알 수 있다.
- [0182] 구체적으로, 최적의 발전 성능 구현을 위해 실험 전송 데이터를 사용하여 3D 유한 요소 모델(FEM)을 개발하여 수치 분석을 수행하였으며, 이에 따라 분획된 열전층의 계산된 높이 비율은 전체 열전층에 대해 각각 36.2 % ($\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 포함 열전층) 34% ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 포함 열전층) 및 29.8 % ($\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 포함 열전층)가 되도록 설계하였다.
- [0183] P-형 열전층이 칩핑된 열전 발전기는 Bi/Sn 솔더에 의해 Cu 전극을 열전층에 결합하였다.
- [0184] 도 14는, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 의 열전 입자가 포함된 3개의 열전층을 포함하는 열전 발전기의 출력 전력 및 효율 측정 설정을 보여주는 그림이다.
- [0185] 도 14를 참조하면, 열전 발전기의 출력 특성은 세라믹 히터로 Cu/Sn 블록을 가열하여 열전 발전기의 하부 표면을 가열하고 물을 순환하는 냉각기로 상부를 냉각시키는 동안 측정되었음을 확인할 수 있다. 이 때, 주변 공기에 대한 과도한 열 손실을 방지하기 위해 열전 발전기 및 기타 실험 구성 요소의 측면을 유리 직물 절연체로 덮었다.

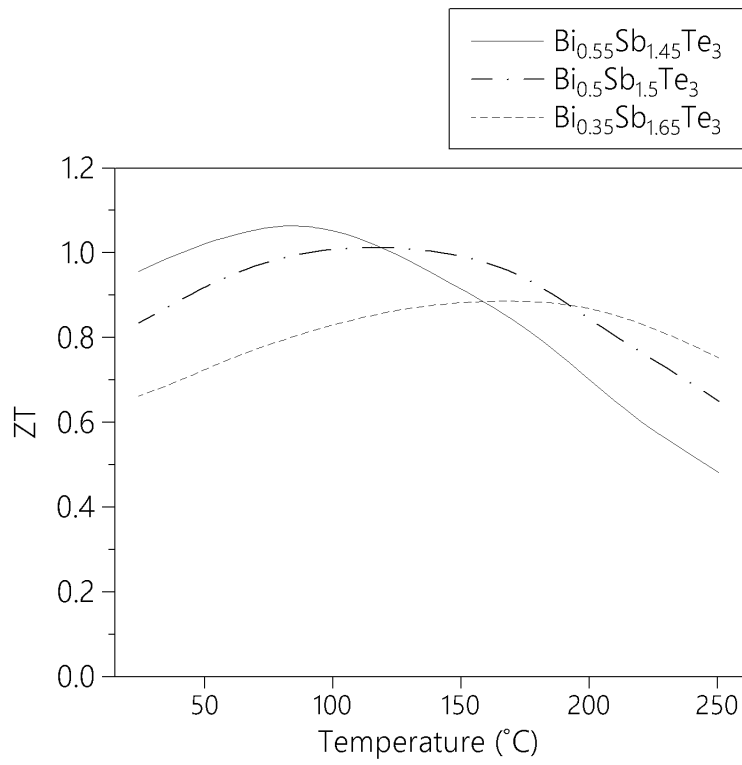
- [0186] 도 15는, 상이한 ΔT 에서의 열전 발전기의 출력 전압 및 전력을 나타낸 그래프이다.
- [0187] 도 16은, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 의 열전 입자가 포함된 3개의 열전층을 포함하는 열전 발전기와 3D 프린팅된 $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 열전 발전기의 실험 및 FEM에서의 출력 전력 밀도를 나타낸 그래프이다.
- [0188] 도 15 및 도 16을 참조하면, 열전 발전기의 온도차 (ΔT)가 236 ° C로 증가함에 따라 최대 전압은 56.7 mV로 기록되었으며, 최대 전력 밀도는 259.3 mW/cm^2 로 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0189] 비교를 위해, 가장 높은 피크 ZT를 갖는 단일 조성의 열전 입자 즉, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 으로 제조된 다른 열전 발전기를 제조하여 실험을 진행하였다. 단일 조성의 열전 발전기는 열전층으로 분획된 열전 발전기와 비교하였을 때 저온에서 비슷한 전력 출력을 보였지만, 온도차 (ΔT)가 증가함에 따라 열전층으로 분획된 열전 발전기에서 생성된 것 보다 느리게 증가하였으며, 고온에서는 약 30 % 낮은 전력 출력을 보였다.
- [0190] 이를 통해, 본 발명에 따른 분획된 열전층을 가진 열전 발전기는 넓은 온도 범위에서 더 향상된 전력 출력을 보임을 알 수 있다.
- [0191] 도 17은, $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 $\text{Bi}_{0.35}\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$ 의 열전 입자가 포함된 3개의 열전층을 포함하는 열전 발전기 및 기준 데이터에 대한 ΔT 의 함수로서 최대 에너지 변환 효율(η)을 나타낸 그래프이다.
- [0192] 에너지 변환 효율 (η)은 $\eta = P / Q_h$ 로 평가되었다. 여기서, P는 부하에 대한 출력 전력이고 Q_h 는 열전 발전기에 의해 흡수된 열이다. Q_h 를 결정하기 위해, 히터와 열전 발전기의 고온면 사이에 장착된 Cu/Sn 블록의 ΔT 를 측정하였다.
- [0193] 도 17을 참조하면, 넓은 온도 범위에서 일정한 ZT를 갖는 이상적인 열전 발전기와 유사하게, 분획된 열전층으로 구성된 열전 발전기는 ΔT 와 함께 η 이 단조롭게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히, η 은 최대 ΔT 236 ° C에서 8.7 %에 도달하였음을 알 수 있다.
- [0195] 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.
- [0196] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

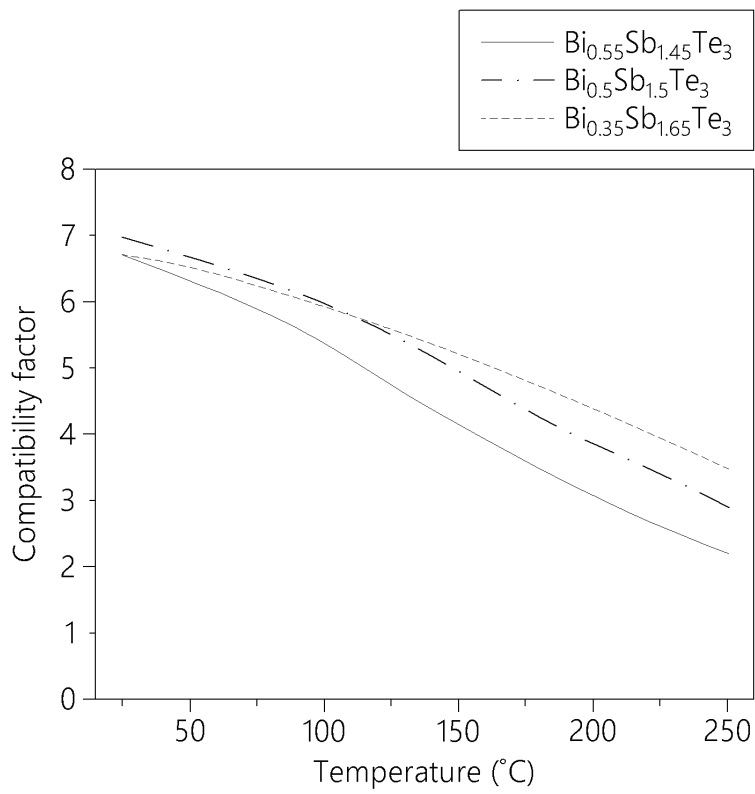
도면1



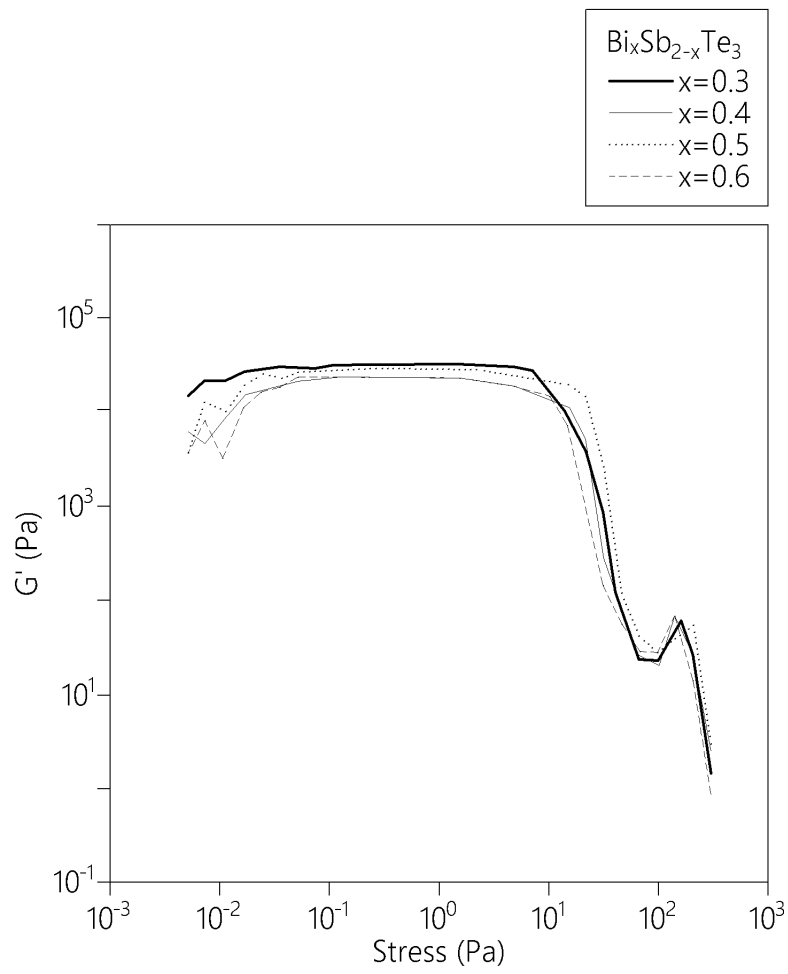
도면2



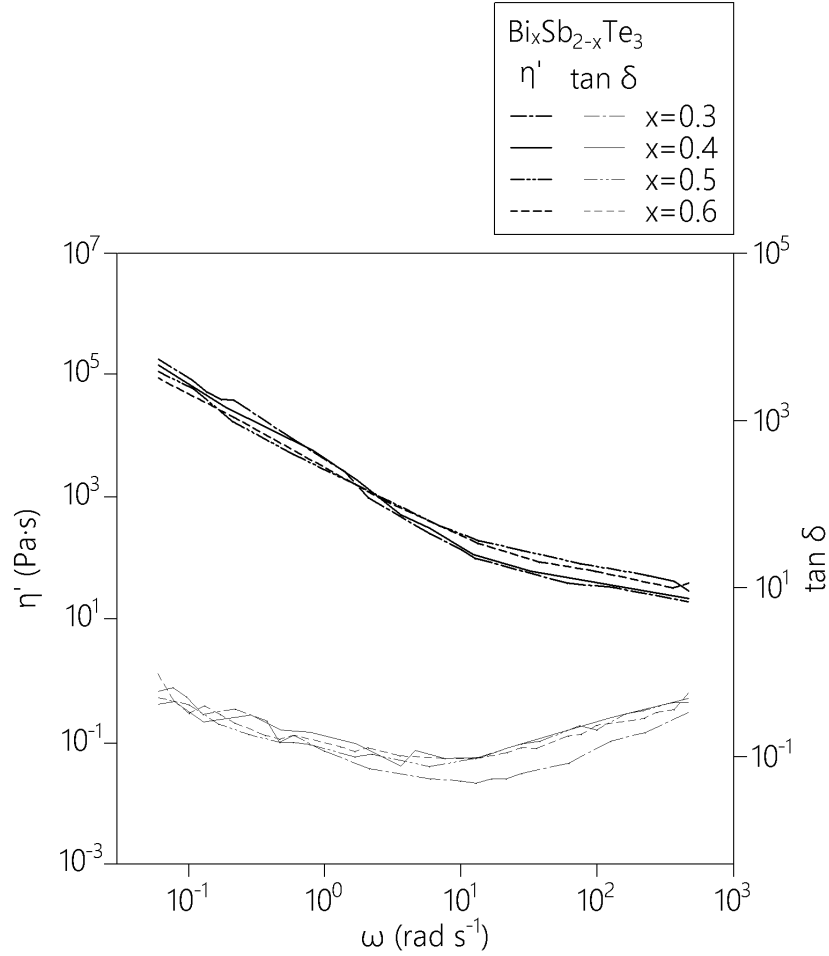
도면3



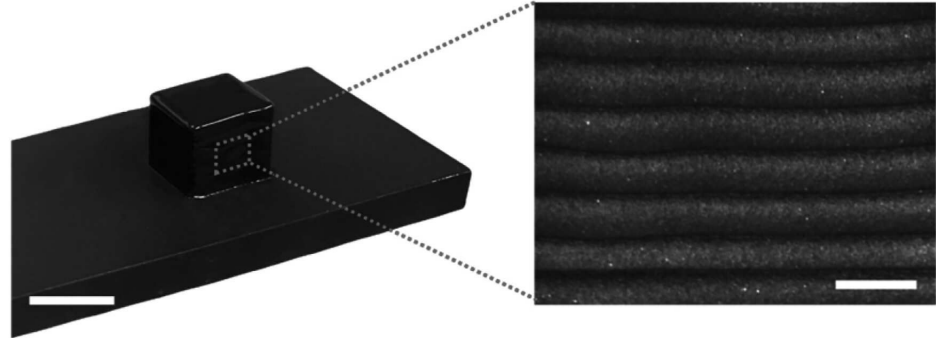
도면4



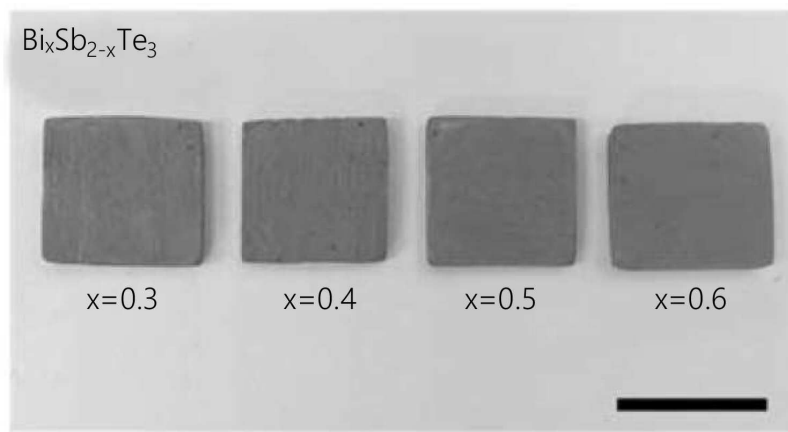
도면5



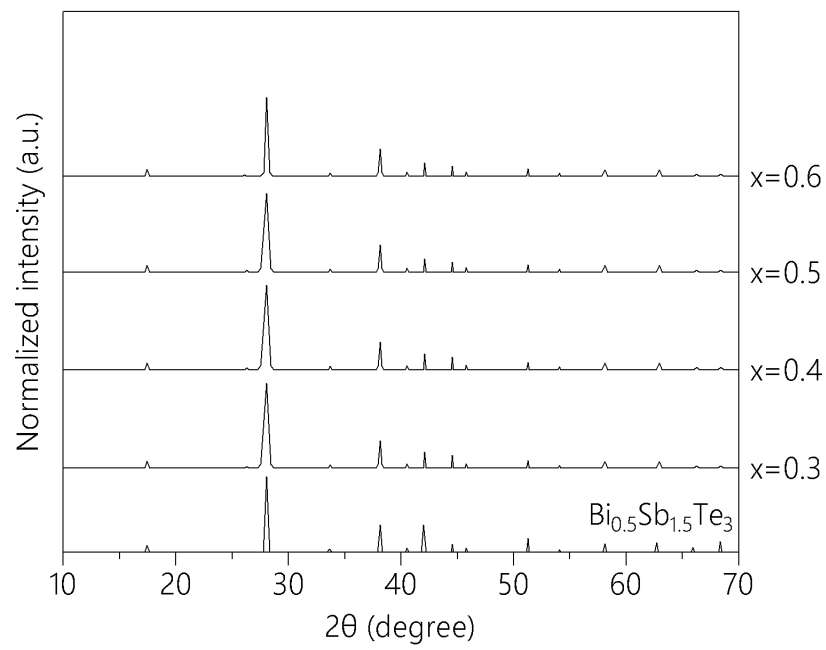
도면6



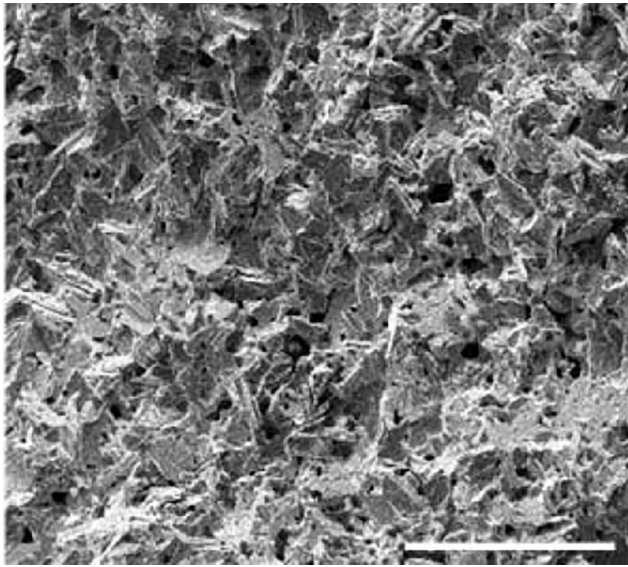
도면7



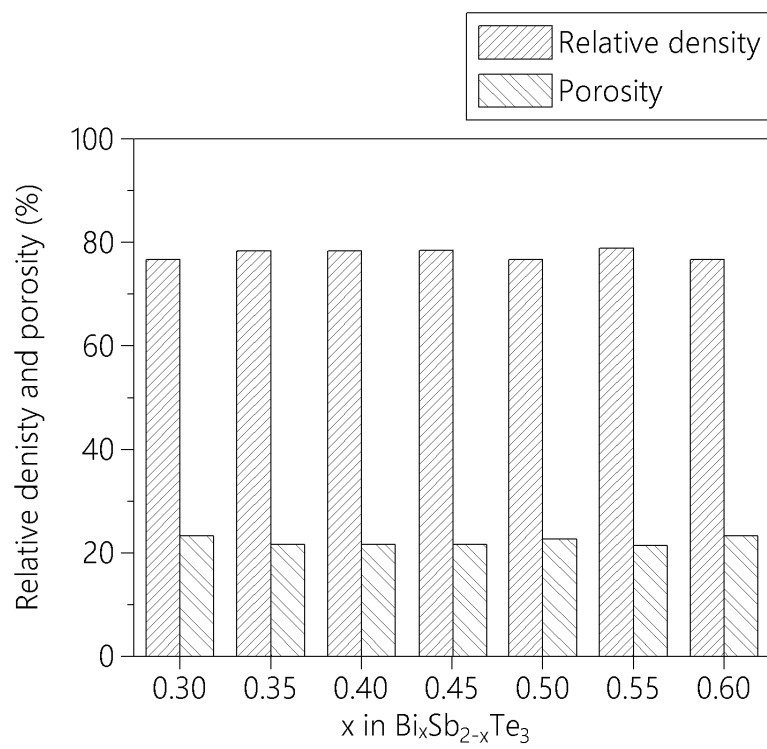
도면8



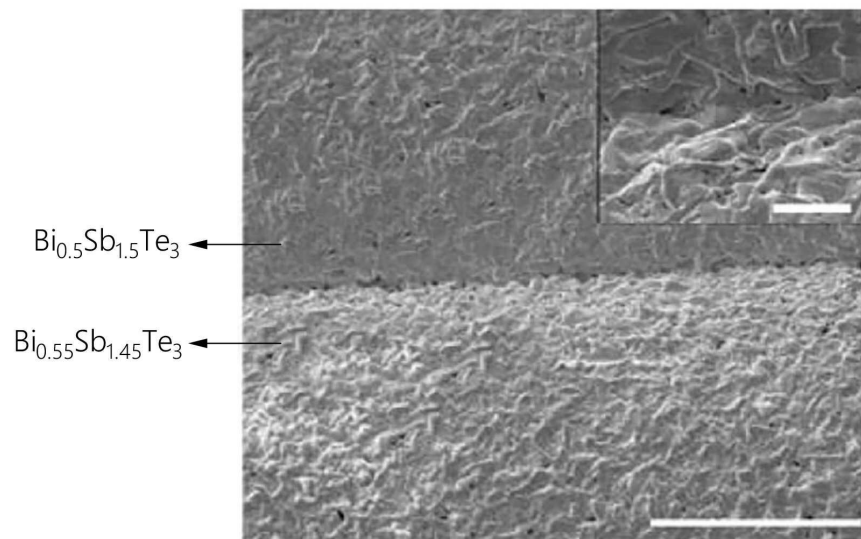
도면9



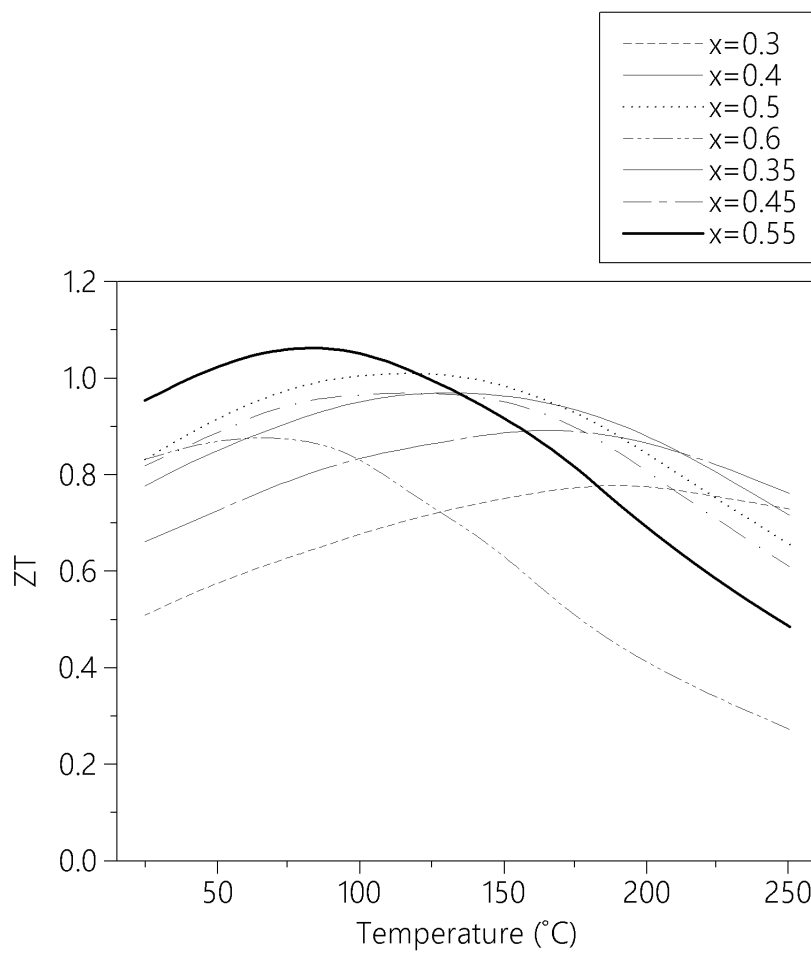
도면10



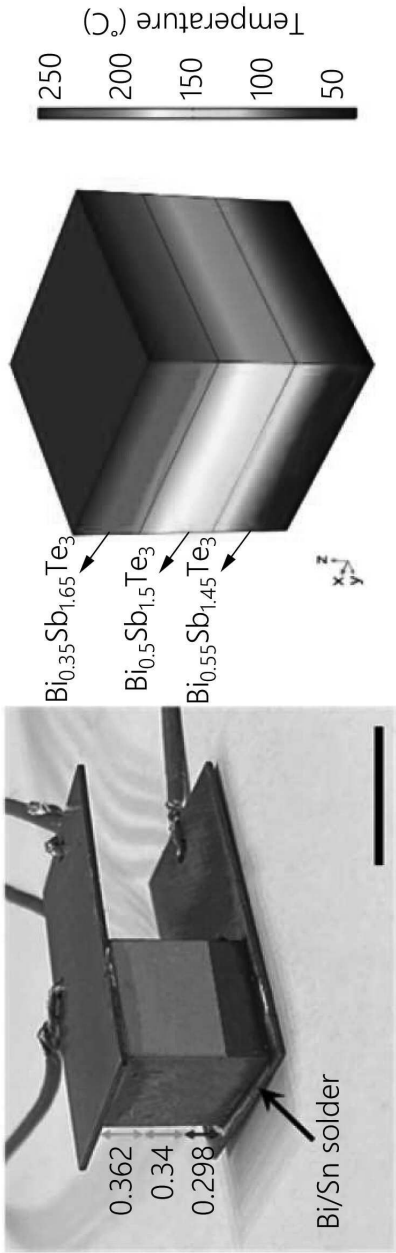
도면11



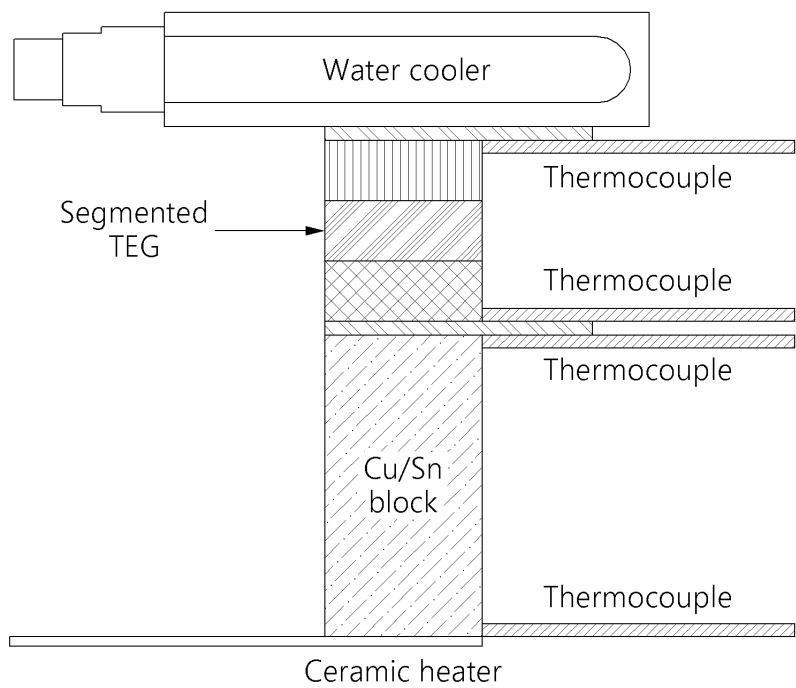
도면12



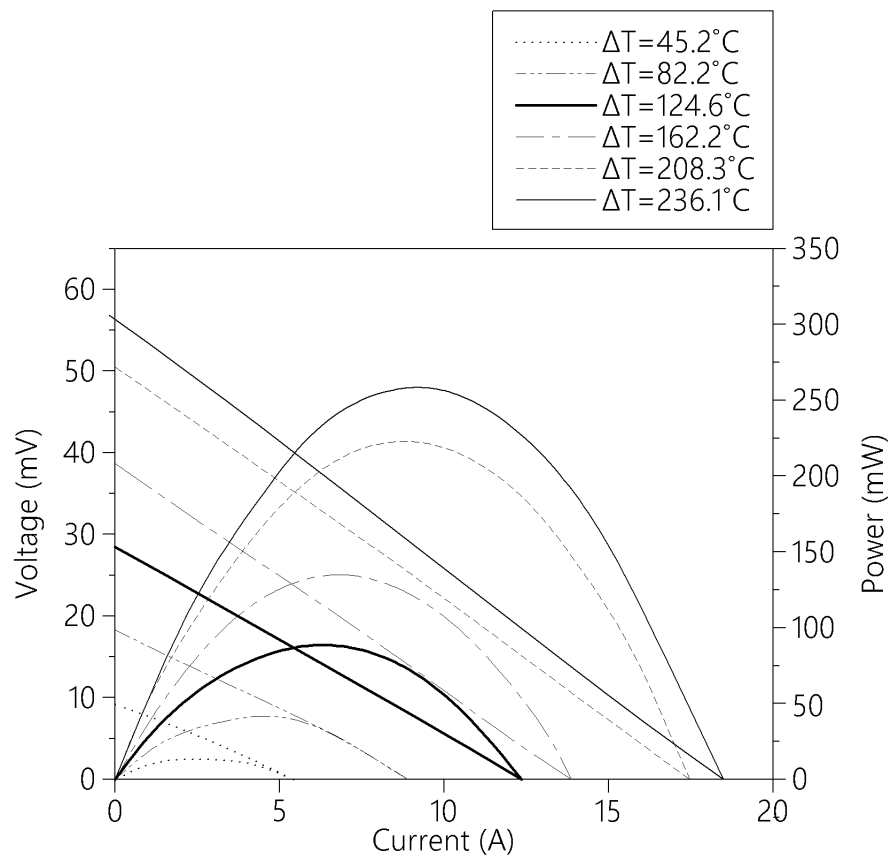
도면13



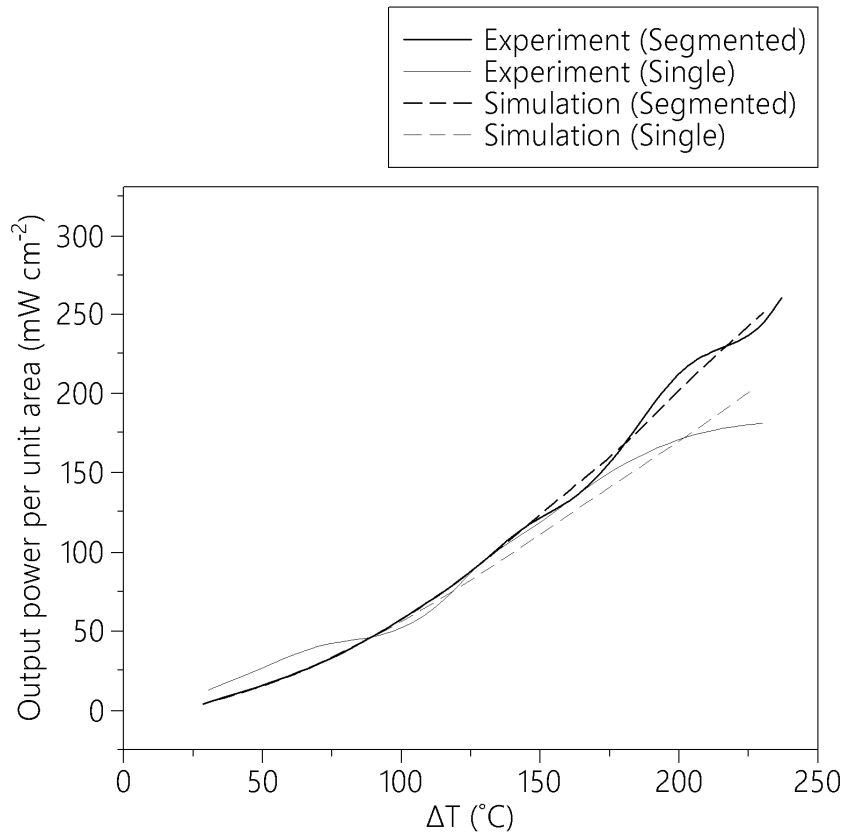
도면14



도면15



도면16



도면17

