



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0171799
(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 10-2023-0070186

(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 16 항

(54) 발명의 명칭 열전지 소자

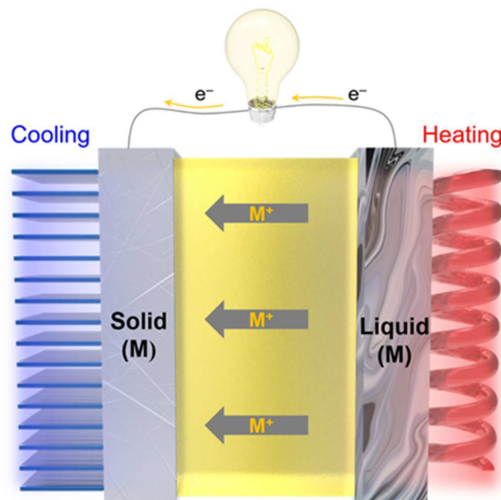
(57) 요약

열전지 소자에 관한 것이다. 일 구현예에서는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고; 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 동일하거나 상이하게, 하기 화학식 1로 표시되는 합금을 포함하고; 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도차에 의해 전기화학 반응에 의한 전력 출력이 발생하는 열전지 소자를 제공한다:

[화학식 1] Na_{2+x}K

상기 화학식 1에서, $-1.5 \leq x \leq +1$ 이다.

대표도 - 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 독성로56길 72, 202동 1501호(
자양동, 자양동현대아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극;

제2 전극; 및

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

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 동일하거나 상이하게, 하기 화학식 1로 표시되는 합금을 포함하고;

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도차에 의해 전기화학 반응에 의한 전력 출력이 발생하는 열전지 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$-1.5 \leq x \leq +1$ 이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 전기화학 반응의 발생 시, 상기 제1 전극의 온도는 7 °C 미만의 범위 내로 유지되는 열전지 소자.

청구항 3

제1항에서,

상기 전기화학 반응의 발생 시, 상기 제2 전극의 온도는 8 °C 이하의 범위로부터 출발하여 12 °C 이하의 범위에 이르기까지 변화하는 열전지 소자.

청구항 4

제1항에서,

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도차는, 상기 제1 전극은 고체 상태로 유지시키되 상기 제2 전극만 고-액 상전이시킨 것에 기인하는 열전지 소자.

청구항 5

제1항에서,

상기 전해질은 칼륨 염 및 비수성 유기 용매를 포함하는 열전지 소자.

청구항 6

제5항에서,

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 열전지 소자.

청구항 7

제5항에서,

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), 디에틸 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 열전지 소자.

청구항 8

제5항에서,

상기 전해질은 첨가제를 더 포함하고,

상기 첨가제는 $C_3H_2O_3$ (vinylene carbonate), $C_3H_3FO_3$ (fluoroethylene carbonate), 또는 이들의 조합을 포함하는 열전지 소자.

청구항 9

제1항에서,

상기 제2 전극은 다공성 기재를 더 포함하고,

상기 화학식 1로 표시되는 합금은 상기 다공성 기재의 내부에 함침된 열전지 소자.

청구항 10

제9항에서,

상기 다공성 기재는,

구리 폼을 포함하는 금속 폼; 및

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

중에서 선택되는 적어도 하나인 열전지 소자.

청구항 11

제1항에서,
상기 열전지 소자는 다공성 분리막을 더 포함하고,
상기 전해질은 다공성 분리막 내부에 함침되는 열전지 소자.

청구항 12

제11항에서,
상기 분리막은 유리 필터, 다공성 폴리머 필름, 또는 이온 교환막인 열전지 소자.

청구항 13

제1항에서,
상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 두께 비는 1:2 내지 2:1인 열전지 소자.

청구항 14

제1항에서,
상기 제1 전극 및 상기 전해질의 두께 비는 1:1 내지 250:1인 열전지 소자.

청구항 15

제1항에서,
상기 열전지 소자의 전체 두께는 0.1 내지 5 cm인 열전지 소자.

청구항 16

제1항에서,
상기 제1 전극의 외측에는 냉각원이 위치하고;
상기 제2 전극의 외측에는 열원이 위치하는 열전지 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 열전지 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 열전지 소자(Thermogalvanic Cell: TG Cell)는 온도에 따른 전기화학 반응을 응용하는 소자이다.

[0004] 도 1에 도시한 바와 같이, 일반적으로 상기 열전지 소자는 저온부 전극, 고온부 전극, 및 전해질로 구성되며, 상기 두 전극의 온도차가 존재할 때 일어나는 전기화학 반응을 통해 전기를 생산하는 장치에 해당된다.

[0006] 상기 열전지 소자에 있어서, 방전 전압(ΔV)은 하기 수학적 1과 같이 상기 두 전극의 화학적 포텐셜 차이에 의

해 결정되는 한편, 열 전도도(κ) 및 이온 전도도(σ)는 상기 전해질에 의해 결정된다.

[수학식 1]

$$\Delta V = -\frac{1}{e}(\mu_{\text{M}}^{\text{hot}} - \mu_{\text{M}}^{\text{cold}})$$

상기 수학식 1에서, e 는 전자의 전하량이고; $\mu_{\text{M}}^{\text{hot}}$ 은 고온부 전극의 화학 포텐셜이고; $\mu_{\text{M}}^{\text{cold}}$ 는 저온부 전극의 화학 포텐셜이다.

한편, 상기 열전지 소자의 효율(ZT)은 하기 수학식 2와 같이 열동력(thermopower, a) 및 이온 전도도(σ)에 비례하고, 열 전도도(κ)에 반비례한다.

[수학식 2]

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

상기 수학식 2에서, a 는 상기 열전지 소자의 열동력(thermopower)이고; σ 는 상기 열전지 소자에 포함된 전해질의 이온 전도도이고; T 는 상기 소자의 작동 온도이고; κ 는 상기 열전지 소자에 포함된 전해질의 열 전도도이다.

상기 수학식 2에 따르면, 상기 열전지 소자의 효율(ZT)을 높이기 위해서는, 높은 열동력(a)을 발현하는 전극 소재를 연구할 필요가 있다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

일 구현예는, 현저하게 높은 열동력(a)을 발현할 수 있는 소재로서 Na_{2+x}K 계 합금을 적용한 열전지 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

일 구현예에서는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고; 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 동일하거나 상이하게, 하기 화학식 1로 표시되는 합금을 포함하고; 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도차에 의해 전기화학 반응에 의한 전력 출력이 발생하는 열전지 소자를 제공한다:

[화학식 1] Na_{2+x}K

상기 화학식 1에서, $-1.5 \leq x \leq +1$ 이다.

발명의 효과

[0025] 상기 Na_{2+x}K 계 합금은 고-액 상전이 구간에서 현저하게 높은 열동력(α)을 발현할 수 있는 소재이다.

[0026] 따라서, 일 구현예의 신규한 열전지 소자는, 종래 열전지 소자와 유사한 구조를 가지면서도, 고-액 상변이 구간에서 현저하게 높은 열동력(α) 및 전력을 발현할 수 있는 전극 소재를 적용함으로써, 종래 열전지 소자에 대비하여 현저하게 높은 전력 및 효율(ZT)을 발현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은, 일반적으로 알려진 열전지 소자의 구조 및 구동 원리를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 일 구현예의 신규한 열전지 소자의 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 6 및 7은 각각, 실시예 1의 열전지 소자의 전기화학적 특성 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 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.

(용어의 정의)

[0032] 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.

[0033] "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

[0034] "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.

[0035] 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.

[0036] "층"은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.

[0037] "두께"는 예를 들어 주사전자현미경 등의 광학 현미경으로 촬영한 사진을 통해 측정할 수 있다.

(열전지 소자)

[0040] 일 구현예는, 신규한 열전지 소자를 제공한다.

[0041] 도 2는, 일 구현예의 신규한 열전지 소자의 구조 및 해당 구조에서 전기화학 반응, 특히 방전이 일어나는 원리를 개략적으로 도시한 것이다.

[0043] (1) 일 구현예의 신규한 열전지 소자는, 종래 열전지 소자와 마찬가지로, 제1 전극, 제2 전극, 그리고 상기 제1

전극 및 상기 제2 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고; 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도차에 의해 발생하는 전기화학 반응을 응용한다.

[0044] 여기서, 상기 제1 전극보다 상기 제2 전극이 상대적으로 온도가 높은 상태에서 전압 차가 유발되어, 상기 열전지 소자의 전력이 발생할 수 있다. 이러한 의미에서, 상기 제1 전극은 '저온부 전극'일 수 있고, 상기 제2 전극은 '고온부 전극'일 수 있다.

[0046] (2) 다만, 상기 일 구현예의 신규한 열전지 소자는, 고-액 상전이 구간에서 현저하게 높은 열동력(α)을 발현할 수 있는 소재인 Na_{2+x}K 계 합금을 상기 제1 전극(저온부 전극) 및 상기 제2 전극(고온부 전극) 각각 적용한다.

[0047] 구체적으로, 상기 열전지 소자의 열동력(α)은, 하기 수학식 3에서 알 수 있듯이, 엔트로피 변화에 비례한다.

[0048] [수학식 3]

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

[0049]

[0050] 상기 수학식 3에서, α 는 상기 열전지 소자의 열동력(thermopower)이고; μ 는 상기 소자 전극의 화학 포텐셜이고; T 는 상기 소자의 온도이고; S 는 상기 전극의 엔트로피이고; N 은 상기 전극의 입자 수이다.

[0052] 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.

[0054] (3) 종합적으로, 일 구현예의 신규한 열전지 소자는, 종래 열전지 소자와 유사한 구조를 가지면서도, 고-액 상변이 구간에서 현저하게 높은 열동력(α) 및 전력을 발현할 수 있는 전극 소재를 적용함으로써, 종래 열전지 소자에 대비하여 현저하게 높은 전력 및 효율(ZT)을 발현할 수 있다.

[0056] 이하, 일 구현예의 신규한 열전지 소자를 더 상세히 설명한다.

[0058] Na_{2+x}K 계 합금

[0059] 일 구현예의 신규한 열전지 소자에 있어서, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 동일하거나 상이하게, 하기 화학식 1로 표시되는 합금을 포함하고; 열전지 소자를 제공한다:

[0060] [화학식 1]

[0061] Na_{2+x}K

[0062] 상기 화학식 1에서, $-1.5 \leq x \leq +1$ 이다.

[0064] 상기 화학식 1로 표시되는 합금은, 고-액 상변이 구간에서, 적어도 4.2 mV/K를 초과하며 최대 21 mV/K에 이르는 열동력(α)을 발현할 수 있다.

[0065] 따라서, 일 구현예의 신규한 열전지 소자는, 종래 열전지 소자에 대비하여 높은 효율(ZT)을 나타낼 수 있다.

[0067] 열전지 소자의 구동 원리 및 온도

[0068] 상기 일 구현예의 신규한 열전지 소자는, Na_{2+x}K 계 합금을 상기 제1 전극(저온부 전극) 및 상기 제2 전극(고온부

전극) 각각 적용하고, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도차에 의해 전기화학 반응(구체적으로, 방전)이 발생하도록 할 수 있다. 여기서, 상기 제1 전극은 '저온부 전극'이자 '양극'으로 기능하고, 상기 제2 전극은 '고온부 전극'이자 '음극'으로 기능할 수 있다.

[0069] 구체적으로, 상기 제1 전극(저온부 전극)은 7 °C 미만, 6 °C 이하, 5 °C 이하, 또는 4 °C 이하이면서, 0 °C 이상의 온도 범위 내로 유지시킬 수 있다. 한편, 상기 제2 전극(고온부 전극)은 8 °C 이하, 6 °C 이하, 또는 4 °C 이하이면서 0 °C 이상인 범위로부터 출발하여, 12 °C 이하, 11 °C 이하, 또는 10 °C 이하이면서 8 °C 이상, 또는 9 °C 이상인 범위에 이르기까지 변화시킬 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 제1 전극(저온부 전극)의 온도는 4 °C로 유지시키되, 상기 제2 전극(고온부 전극)의 온도는 8 °C로부터 출발하여 12 °C에 이르기까지 변화시키면, ~10 mV/K에 이르는 높은 열동력(α)을 얻을 수 있다. 다른 예를 들어, 상기 제1 전극(저온부 전극)의 온도는 4 °C로 유지시키되, 상기 제2 전극(고온부 전극)의 온도는 4 °C로부터 출발하여 8 °C에 이르기까지 변화시키는 경우, 17 내지 21 mV/K에 이르는 현저하게 높은 열동력(α)을 얻을 수 있다.

[0071] 상기 어떠한 경우라도, TE (Bi_2Te_3 , $\alpha = 0.2 \text{ mV/K}$), TG-Solid (LiCoO_2 , $\alpha = 1.2 \text{ mV/K}$), TG-Liquid ($\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$, $\alpha = 4.2 \text{ mV/K}$) 등 종래 소재에 대비하여 높은 열동력(α)을 얻을 수 있다.

[0072] 여기서, 17 내지 21 mV/K에 이르는 현저하게 높은 열동력(α)을 얻기에는, '상기 제1 전극(저온부 전극)은 고체 상태로 유지'시키되, '상기 제2 전극(고온부 전극)만 고-액 상전이'시켜 '상기 제1 전극 및 상기 제2 전극의 온도차'를 유발하는 것이 유리하다.

[0073] 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(α)을 나타내는 그래프이다.

[0074] 특히, 상기 Na_{2+x}K 계 합금의 녹는점이 약 7 °C이므로, 상기 제1 전극은 상기 Na_{2+x}K 계 합금의 녹는점 미만의 온도 범위(예컨대, 4 °C)로 유지시키고, 상기 제2 전극은 상기 Na_{2+x}K 계 합금의 녹는점 미만의 온도 범위로부터 출발하여 녹는점 초과 온도 범위로 변화(예컨대, 4 °C로부터 8 °C로 변화)시키는 것이 바람직하다.

[0076] 전해질

[0077] 일 구현예의 신규한 열전지 소자에 있어서, 상기 전해질은 칼륨 염 및 비수성 유기 용매를 포함할 수 있다.

[0079] 구체적으로, 상기 칼륨 염은, $\text{K}(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{KFSI})$, $\text{K}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{KTFSI})$, KPF_6 , KBF_4 , KClO_4 , KCF_3SO_3 , $\text{KC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, KAsF_6 , 및 $\text{KN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2(\text{KBETI})$ 를 포함하는 제1 칼륨 염; 및 KNO_3 , 및 KPO_2F_2 를 포함하는 제2 칼륨 염 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0080] 상기 비수성 유기 용매는, 에틸렌글리콜 디메틸에테르($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$: 모노글라임), 및 디에틸렌글리콜 디메틸에테르($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$: 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.

[0081] 상기 글라임계 용매는 상기 카보네이트계 용매에 대비하여 열 전도도(κ) 및 이온 전도도(σ)가 높다.

[0083] 한편, 전해질의 안정성을 위해 $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$ (vinylene carbonate), $\text{C}_3\text{H}_3\text{FO}_3$ (fluoroethylene carbonate) 등의 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0085] 열전지 소자의 구조

[0086] 일 구현예의 신규한 열전지 소자에 있어서, 상기 제2 전극(고온부 전극)은 고체로부터 액체로 상변이하는 전극

이므로, 상기 제2 전극(고온부 전극)의 모양 변화를 억제하기 위해 다공성 기재 내부에 상기 제2 전극(고온부 전극)을 가둘 수 있다.

[0087] 상기 제2 전극은 다공성 기재를 더 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 합금은 상기 다공성 기재의 내부에 함침될 수 있다.

[0088] 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.

[0090] 일 구현예의 신규한 열전지 소자는 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.

[0091] 상기 분리막은 유리 필터, 다공성 폴리머 필름, 또는 이온 교환막일 수 있다.

[0093] 일 구현예의 신규한 열전지 소자에 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.

[0094] 상기 열전지 소자의 전체 두께는 0.1 내지 5 cm일 수 있다.

[0095] 이 범위에서 일 구현예의 신규한 열전지 소자의 출력이 최적화될 수 있다.

[0097] 일 구현예의 신규한 열전지 소자는, 상기 제1 전극의 외측에는 냉각원이 위치할 수 있고; 상기 제2 전극의 외측에는 열원이 위치할 수 있다.

[0099] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0101] (실시예)

[0103] 실시예 1: Na₂K (제1 전극) | KFSI+KNO₃ in DEGDME (전해질) | Na₂K (제2 전극) 대칭 구조의 열전지 소자

[0104] (1) 제1 전극(저온부 전극)의 제조

[0105] O₂와 H₂O의 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 합금(Na₂K)이 만들어지도록 한다. 만들어진 합금을 300 ° C 이상의 온도로 가열하여 구리 폼과 같은 전극을 합금에 넣으면 합금이 전극에 함침된다. 함침된 전극을 상온에서 식혀 전극을 제조한다.

[0106] (2) 제2 전극(고온부 전극)의 제조

[0107] 제1 전극과 동일하게 전극을 제조한다.

[0108] (3) 전해질의 제조

[0109] 2.2m 농도의 K(FSO₂)₂N(KFSI)을 상기 제1 칼럼 염으로 사용하고, 0.05 M 농도의 KNO₃을 상기 제2 칼럼 염으로 사용하며, 글라이메 용매로서 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃: 디글라이메)을 사용하여, 전해질을 제조하였다.

[0110] (4) 열전지 소자의 조립

- [0111] 상기 제1 전극(저온부 전극), 상기 제2 전극(고온부 전극), 및 전해질을 코인 셀 형태로 적층하고 소자화한 뒤, 냉각원을 상기 제1 전극(저온부 전극) 외측에 배치하고, 열원을 상기 제2 전극(고온부 전극) 외측에 배치하고, 최종적으로 열전대 온도 측정 장치를 부착하여 열전지 소자를 완성하였다.
- [0113] 실시예 2: Na_2K (제1 전극) | KFSI in DEGDME (전해질) | Na_2K (제2 전극) 대칭 구조의 열전지 소자
- [0114] 상기 실시예 1로부터 전해질을 0.5 M KFSI in DEGDME 로 변경하여, 실시예 2의 열전지 소자를 완성하였다.
- [0116] 실시예 3: Na_2K (제1 전극) | KPF_6 in $\text{EC}+\text{DEC}$ (전해질) | Na_2K (제2 전극) 대칭 구조의 열전지 소자
- [0117] 상기 실시예 1로부터 전해질을 0.5 M KPF_6 in $\text{EC}:\text{DEC}=1:1(\text{v}:\text{v})$ 로 변경하여, 실시예 2의 열전지 소자를 완성하였다.
- [0119] (비교예)
- [0121] 비교예 1: Na (제1 전극) | NaClO_4 in $\text{EC}+\text{DEC}$ (전해질) | Na (제2 전극) 비대칭 구조의 열전지 소자
- [0122] 상기 실시예 1로부터 제1 전극(저온부 전극)과 제2 전극(고온부 전극)의 조성을 Na 로 변경하고, 전해질은 0.5M NaClO_4 in $\text{EC}:\text{DEC}=1:1(\text{v}:\text{v})$ 로 변경하여, 비교예 1의 열전지 소자를 완성하였다.
- [0124] 비교예 2: K (제1 전극) | KPF_6 in $\text{EC}+\text{DEC}$ (전해질) | K (제2 전극) 비대칭 구조의 열전지 소자
- [0125] 상기 실시예 1로부터 제1 전극(저온부 전극)과 제2 전극(고온부 전극)의 조성을 Na 로 변경하고, 전해질은 0.5M KPF_6 in $\text{EC}:\text{DEC}=1:1(\text{v}:\text{v})$ 로 변경하여, 비교예 2의 열전지 소자를 완성하였다.
- [0127] 비교예 3: $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}$ (제1 전극) | NaClO_4 in $\text{EC}+\text{DEC}$ (전해질) | $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}$ (제2 전극) 비대칭 구조의 열전지 소자
- [0128] 상기 실시예 1로부터 제1 전극(저온부 전극)과 제2 전극(고온부 전극)의 조성을 $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}$ 으로 변경하고, 전해질은 1M NaClO_4 in $\text{EC}:\text{DEC}=3:7(\text{v}:\text{v})$ 로 변경하여, 비교예 3의 열전지 소자를 완성하였다.
- [0130] 비교예 4: Pt (제1 전극) | NaClO_4 in $\text{EC}+\text{DEC}$ (전해질) | Pt (제2 전극) 대칭 구조의 열전지 소자
- [0131] 상기 실시예 1로부터 제1 전극(저온부 전극) 및 제2 전극(고온부 전극)의 조성을 모두 Pt 으로 변경하고, 전해질은 1M NaClO_4 in $\text{EC}:\text{DEC}=3:7(\text{v}:\text{v})$ 로 변경하여, 비교예 4의 열전지 소자를 완성하였다.
- [0133] 평가예: 제2 전극(고온부 전극)의 온도 변화에 따른 출력 전압 및 열동력
- [0134] 실시예의 각 열전지 소자에 대해, 상기 제1 전극(저온부 전극)의 온도는 8 °C로 유지시키되, 상기 제2 전극(고온부 전극)의 온도는 8 °C로부터 출발하여 12 °C에 이르기까지 변화시키면서, 시간에 따른 출력 전압을 평가하였다. 그 평가 결과는 도 6에 나타내었다.
- [0135] 도 6의 결과로부터 $a = dV/dT$ 를 이용하여 열동력(a)을 구하면, 상기 제1 전극(저온부 전극)의 온도는 8 °C로 유지시키되, 상기 제2 전극(고온부 전극)의 온도는 8 °C로부터 출발하여 12 °C에 이르기까지 변화시킬 경우, 실시예 1의 열전지 소자는 열동력(a)은 10.3 mV/K이다.

[0137] 한편, 실시예의 각 열전지 소자에 대해, 상기 제1 전극(저온부 전극)의 온도는 4 ℃로 유지시키되, 상기 제2 전극(고온부 전극)의 온도는 4 ℃로부터 출발하여 8 ℃에 이르기까지 변화시키면서, 시간에 따른 출력 전압을 평가하였다. 그 평가 결과는 도 7에 나타내었다.

[0138] 도 7의 결과로부터 $a = dV/dT$ 를 이용하여 열동력(a)을 구하면, 상기 제1 전극(저온부 전극)의 온도는 4 ℃로 유지시키되, 상기 제2 전극(고온부 전극)의 온도는 4 ℃로부터 출발하여 8 ℃에 이르기까지 변화시킬 경우, 실시예 1의 열전지 소자는 열동력(a)은 20.3 mV/K가 된다.

[0140] 나아가, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 각 열전지 소자에 대해, 상기 제1 전극(저온부 전극)의 온도는 고정시키되, 상기 제2 전극(고온부 전극)의 온도를 변화시키면서, $a = dV/dT$ 를 이용하여 열동력(a)을 구하여 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0142]	제1 전극	전해질	제2 전극	$a1$	$a2$
실시예 1	NaK	KFSI+KNO ₃ in DEGDME	Na _{2+x} K	20.3 @ (4→8 ℃)	10.3 @ (8→12 ℃)
실시예 2	Na ₂ K	KFSI in DEGDME	Na _{2+x} K	8.0 @ (4→8 ℃)	6.5 @ (8→12 ℃)
실시예 3	Na ₂ K	KPF ₆ in EC+DEC	Na _{2+x} K	5.8 @ (6→7 ℃)	0.9 @ (7→8 ℃)
비교예 1	Na	NaClO ₄ in EC+DEC	Na	1.2 @ (30→50 ℃)	-
비교예 2	K	KPF ₆ in EC+DEC	K	0.7 @ (50→60 ℃)	-
비교예 3	Na _{0.7} K _{0.3}	NaClO ₄ in EC+DEC	Na _{0.7} K _{0.3}	0.55 @ (30→50 ℃)	-

[0143] 상기 표 1에 따르면, 제2 전극(고온부 전극)의 온도 변화가 동일한 경우, 비교예 1 내지 3 대비 실시예 1 내지 3의 열동력(a)이 현저하게 높다.

[0144] 비교예 1 및 2에서 Na-K 합금이 아닌 순물질의 Na 및 K는 각각 녹는점을 통과하는 온도 범위에서 열전자 소자를 동작시키기 어려워 열동력(a)이 낮음을 알 수 있다. 비교예 3에서 Na_{2+x}K계 합금일지라도 $-1.5 \leq x \leq +1$ 범위를 만족하지 못하여 녹는점을 포함하는 온도 범위에서 작동하지 않는 열전지는 낮은 열동력(a)을 갖게 된다.

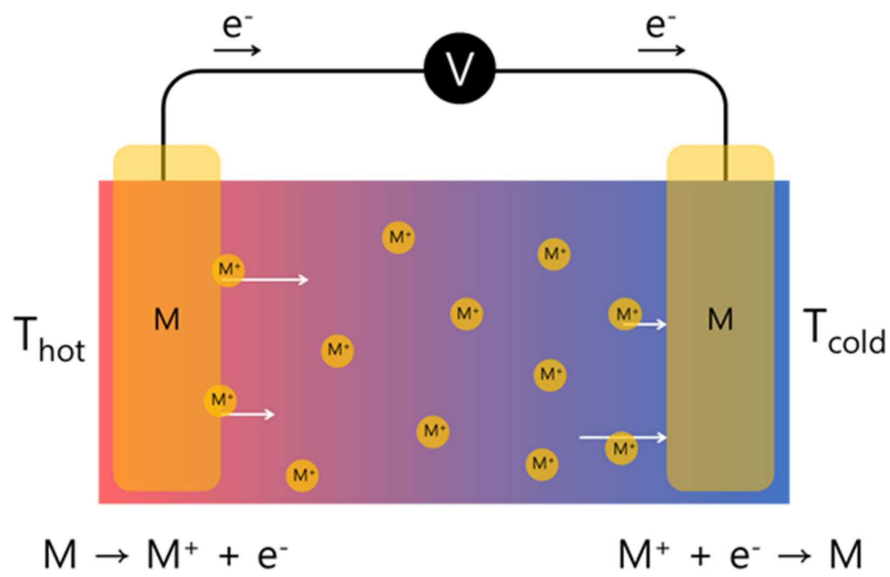
[0146] 한편, Na_{2+x}K계 합금을 대칭 구조로 적용하는 경우에도, 상기 제2 전극(고온부 전극)의 온도 변화에 따라 열동력(a)이 달라질 수 있다.

[0147] 특히, 상기 Na_{2+x}K계 합금의 녹는점이 약 7 ℃이므로, 상기 제1 전극은 상기 Na_{2+x}K계 합금의 녹는점 미만의 온도 범위(예컨대, 4 ℃)로 유지시키고, 상기 제2 전극은 상기 Na_{2+x}K계 합금의 녹는점 미만의 온도 범위로부터 출발하여 녹는점 초과 온도 범위로 변화(예컨대, 4 ℃로부터 8 ℃로 변화)시키는 것이 바람직하다.

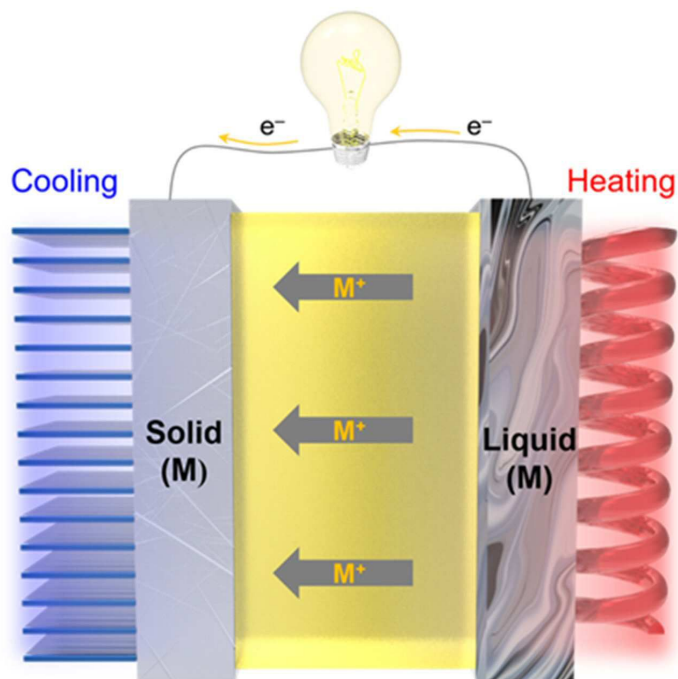
[0149] 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

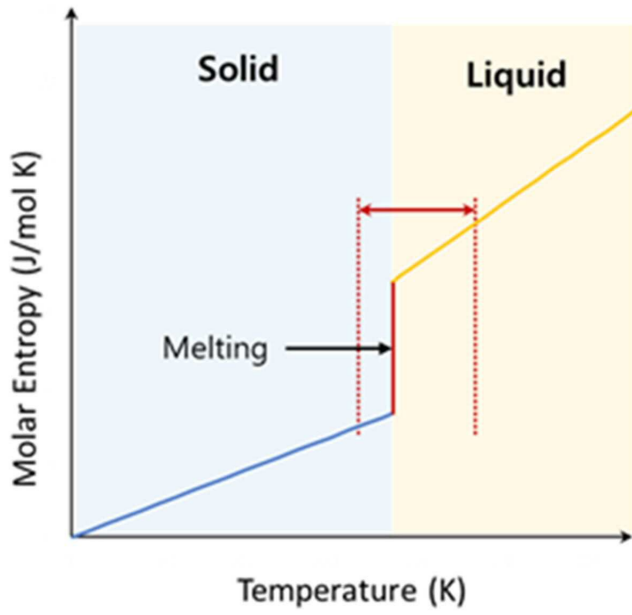
도면1



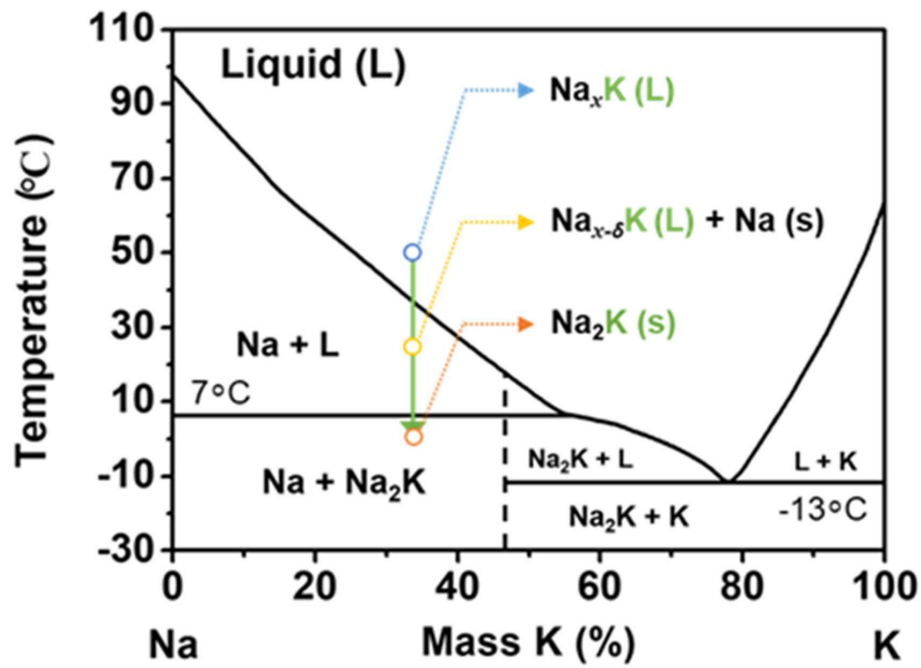
도면2



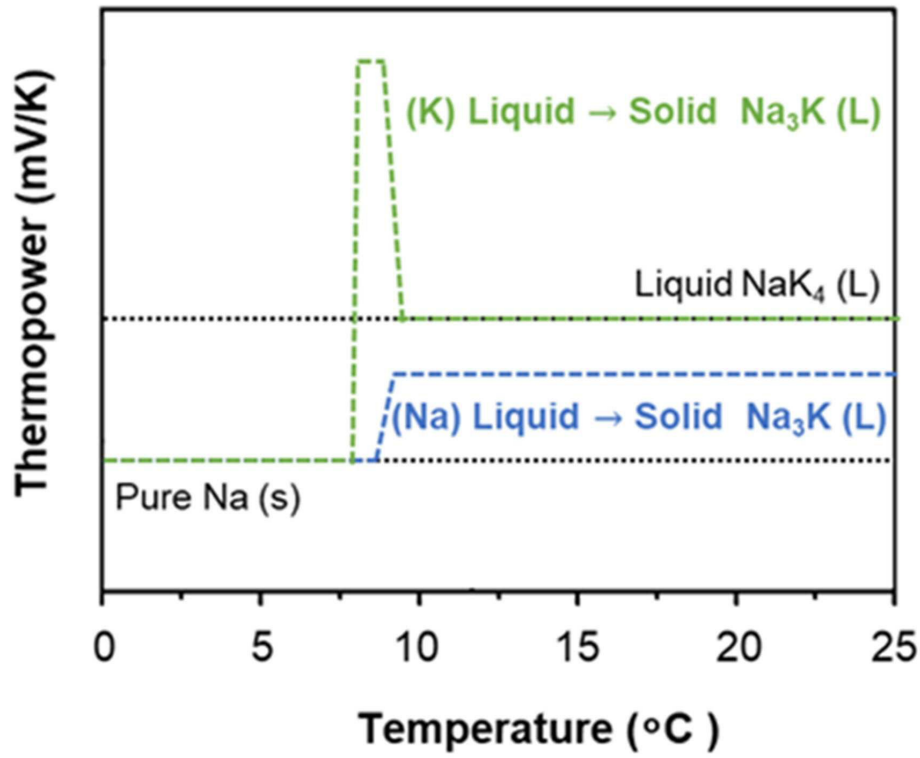
도면3



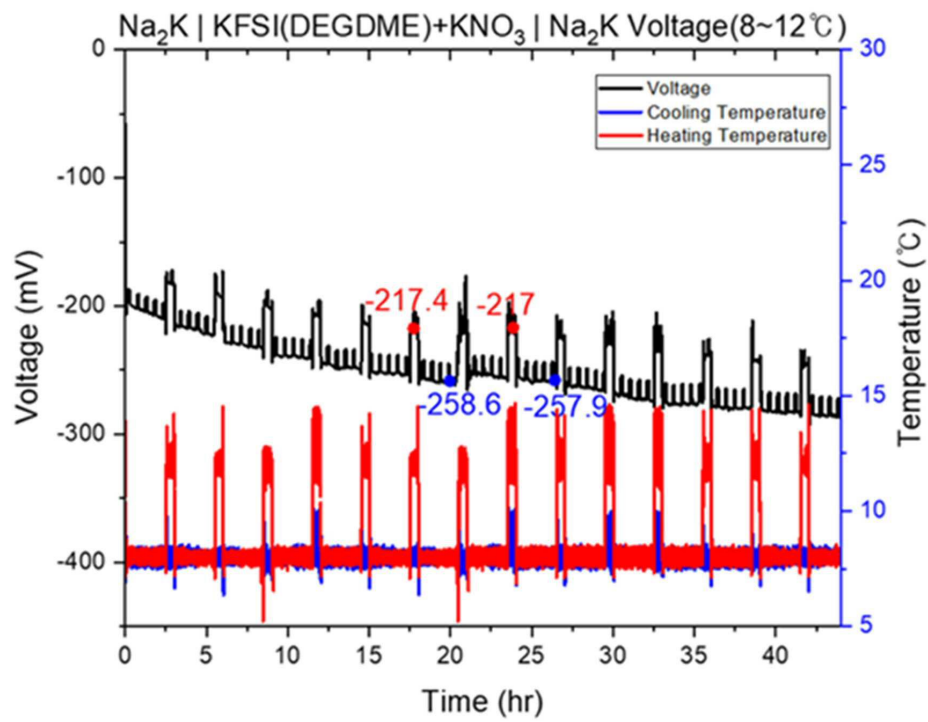
도면4



도면5



도면6



도면7

