



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월12일
(11) 등록번호 10-2177877
(24) 등록일자 2020년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/24 (2006.01) H01L 35/22 (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/24 (2013.01)
H01L 35/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0097626
(22) 출원일자 2018년08월21일
심사청구일자 2018년08월21일
(65) 공개번호 10-2020-0021807
(43) 공개일자 2020년03월02일
(56) 선행기술조사문헌
비특허문헌 1
비특허문헌 2
KR1020160079018 A

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
양범주
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
황선빈
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 15 항

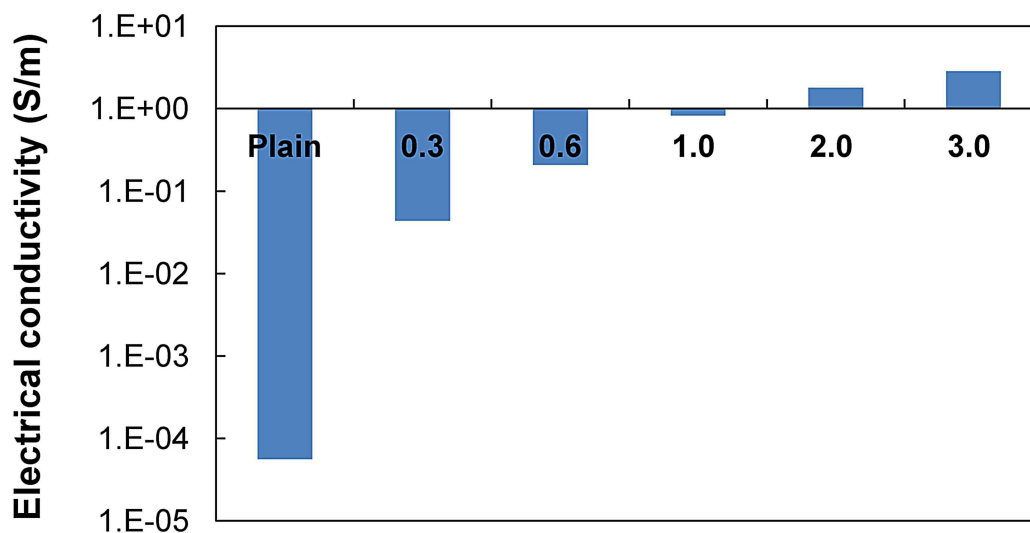
심사관 : 고재현

(54) 발명의 명칭 전도성 필러를 포함하는 지오폐리머 열전 복합체

(57) 요약

플라이에서, 고로슬래그, 및 활성화제를 포함하는 지오폐리머 바인더; 및 상기 지오폐리머 바인더에 분산된 전도성 필러;를 포함하는 지오폐리머 열전 복합체가 제공된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 35/34 (2013.01)

(72) 발명자
박형민
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

김태욱
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

이민욱
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

양철민
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711072600
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발
연구과제명	산화그래핀 기반 고분산/고농도 전도성 그래핀-고분자 중간재 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

지오폴리머 복합체로서,

플라이애시, 고로슬래그, 및 활성화제를 포함하는 지오폴리머 바인더; 및

상기 지오폴리머 바인더에 분산된 전도성 필러;를 포함하며, 상기 지오폴리머 복합체는 지오폴리머 열전 복합체인, 지오폴리머 복합체.

청구항 2

지오폴리머 복합체로서,

플라이애시, 고로슬래그, 및 활성화제를 포함하는 지오폴리머 바인더; 및

상기 지오폴리머 바인더에 분산된 전도성 필러;를 포함하며, 상기 지오폴리머 복합체는 지오폴리머 전도성 복합체인, 지오폴리머 복합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전도성 필러는 단일벽(Single-walled carbon nanotube, SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT), 그래파이트, 그래핀, 탄소섬유, 카본블랙, 흑연, 및 강섬유 등으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 지오폴리머 복합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전도성 필러는 복합체 전체 중량에 대하여 0.3 내지 3 중량% 미만으로 포함된, 지오폴리머 복합체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 지오폴리머 복합체는 복합체 전체 중량에 대하여 상기 플라이애시를 50 중량% 이상 내지 70 중량% 미만으로, 상기 고로슬래그를 30 중량% 이상 내지 50 중량% 미만으로 포함하는, 지오폴리머 복합체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 플라이애시와 고로슬래그는 5:5 내지 10:0의 중량비로 포함된, 지오폴리머 복합체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 활성화제는 수산화나트륨(NaOH) 및 규산 나트륨(sodium silicate) 중 하나 이상을 포함하는, 지오폴리머 복합체.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 활성화제는 복합체 전체 중량에 대하여 상기 수산화나트륨을 0.01 내지 0.05 중량%로, 상기 규산 나트륨을 0.4 내지 0.6 중량%로 포함하는, 지오폐리머 복합체.

청구항 10

활성화제를 제조하는 단계;

플라이애시, 고로슬래그, 활성화제, 및 전도성 필러를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 경화시키는 단계;를 포함하는, 지오폐리머 복합체 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 활성화제 제조 단계는 물, 수산화나트륨, 및 규산 나트륨을 혼합하는 것을 포함하는, 지오폐리머 복합체 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 혼합하는 단계는 상기 플라이애시, 고로슬래그, 전도성 필러, 및 활성화제를 1 내지 10분 동안 혼합하는 것인, 지오폐리머 복합체 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 혼합하는 단계는 상기 플라이애시, 고로슬래그, 및 전도성 필러를 1 내지 3분 동안 건비빔하고(dry mixing), 상기 활성화제를 혼입하여 3 내지 10분 동안 혼합하는 것인, 지오폐리머 복합체 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 경화시키는 단계는 50 내지 60℃의 온도에서 48 내지 72 시간 동안 경화시키는 것인, 지오폐리머 복합체 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 경화시키는 단계는 18 내지 25℃의 온도에서 3 시간 내지 28 일 동안 경화시키는 것인, 지오폐리머 복합체 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 경화시키는 단계는 18 내지 25℃의 온도에서 3 내지 24 시간 경화시킨 후 탈영하여 물속에 침전시켜 1 내지 28 일 동안 경화시키는 것인, 지오폐리머 복합체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서에는 전도성 필러를 포함하는 지오폐리머 열전 복합체가 개시된다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저감 문제로 친환경적이며 지속적인 에너지 생산에 대한 요구가 증가되고 있다. 버려지거나 일상생

활에 미약하게 발생하는 에너지를 이용하여 활용 가능한 전기를 생산하는 에너지 수확 기술은, 최근 소재기술의 발전과 맞물려 다양한 방식으로 연구개발이 이루어지고 있다. 기존에는 발현되기 불가능하였던 특성이 전기생산을 위한 맞춤형 특수 소재로 변형됨으로써 보다 높은 효율의 에너지 수확이 가능하게 되었다.

[0003] 이러한 에너지 수확 분야 중 하나로 폐열을 이용하여 전기를 생산하는 열전 방식이 있다. 현재까지 개발된 열전 소재는 기존 소재에 다양한 전도성 필러(탄소나노튜브, 그래핀, 탄소섬유, 흑연, 그래파이트, 강섬유 등)를 혼입하여 전기전도도를 높인 경우가 많았다. 열전의 특성상 소재의 전기전도도가 높고 열전도도가 낮을 때 높은 효율을 발휘하게 되지만, 대부분의 경우 전도성 필러 혼입 시 전기전도도와 열전도도를 함께 상승시켜 고효율의 열전소재 개발에 어려움이 따랐다

[0004] 또한 두 구간의 온도 차를 이용하여 에너지를 생산하는 열전 에너지 수확 기법은 온도 차가 클 경우에 보다 높은 효율이 발생한다. 따라서 매우 높은 수준의 고온에 노출되는 경우가 많으나, 이로 인한 결정의 열 분해(thermal decomposition)나 열 피로(thermal fatigue)는 소재의 균열과 내구성의 저하를 불러일으키게 된다. 이를 견디기 위한 열전소재는 에너지 생산이 가능하면서도 높은 온도차를 견뎌야 하는 강한 내구성을 지녀야 하는 이유로 가격에 매우 고가로 형성되어 있다.

[0005] 발전소, 소각로 및 에어컨 난방 환풍기 근처와 같은 장소에는 구동 시 200~300도에 달하는 열이 발생하며, 이들의 대부분이 폐열로 낭비되고 있다. 이러한 폐열을 에너지로 변화시키기 위해서는 저렴하고, 대규모로 제작이 가능하면서도 노출된 외기를 견딜 수 있는 강한 내구성의 열전소재를 요구한다. 따라서, 이러한 물성을 갖는 열전 복합체의 개발 필요성이 증가하는 추세이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) KR 10-1687349 B1
- (특허문헌 0002) KR 10-2015-0085992 A
- (특허문헌 0003) KR 10-1399952 B1
- (특허문헌 0004) PCT W02013-119287 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 구현예들은 친환경적 열전 복합체를 제공하고자 한다.
- [0008] 본 발명의 구현예들은 높은 온도차에서도 강한 내구성을 지니는 우수한 열전소재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 구현예에서, 플라이애시, 고로슬래그, 및 황산화제를 포함하는 지오폐리머 바인더; 및 상기 지오폐리머 바인더에 분산된 전도성 필러;를 포함하는, 지오폐리머 열전 복합체 또는 지오폐리머 전도성 복합체가 제공된다.
- [0010] 예시적인 구현예에서, 상기 전도성 필러는 단일벽(Single-walled carbon nanotube, SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT), 그래파이트, 그래핀, 탄소섬유, 카본블랙, 흑연 및 강섬유 등으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0011] 예시적인 구현예에서, 상기 전도성 필러는 복합체 전체 중량에 대하여 1 내지 3 중량% 미만으로 포함될 수 있다.
- [0012] 예시적인 구현예에서, 상기 지오폐리머 복합체는 복합체 전체 중량에 대하여 상기 플라이애시를 50 내지 70 중량%, 상기 고로슬래그를 30 내지 50 중량%로 포함할 수 있다.
- [0013] 예시적인 구현예에서, 상기 플라이애시와 고로슬래그는 5:5 내지 7:3의 중량비로 포함될 수 있다.

- [0014] 예시적인 구현예에서, 상기 활성화제는 수산화나트륨(NaOH) 및 규산 나트륨(sodium silicate) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0015] 예시적인 구현예에서, 상기 활성화제는 복합체 전체 중량에 대하여 상기 수산화나트륨을 0.01 내지 0.05 중량%로, 상기 규산 나트륨을 0.4 내지 0.6 중량%로 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 구현예에서, 활성화제를 제조하는 단계; 플라이애시, 고로슬래그, 활성화제, 및 전도성 필러를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 경화시키는 단계;를 포함하는, 지오폐리머 복합체 제조방법이 제공된다.
- [0017] 예시적인 구현예에서, 상기 활성화제 제조 단계는 물, 수산화나트륨, 및 규산 나트륨을 혼합하는 것을 포함할 수 있다.
- [0018] 예시적인 구현예에서, 상기 혼합하는 단계는 상기 플라이애시, 고로슬래그, 전도성 필러, 및 활성화제를 1 내지 10분 동안 혼합하는 것일 수 있다.
- [0019] 예시적인 구현예에서, 상기 혼합하는 단계는 상기 플라이애시, 고로슬래그, 및 전도성 필러를 1 내지 3분 동안 건비빔하고(dry mixing), 상기 활성화제를 혼입하여 3 내지 10분 동안 혼합하는 것일 수 있다.
- [0020] 예시적인 구현예에서, 상기 경화시키는 단계는 50 내지 60℃의 온도에서 48 내지 72 시간 동안 경화시키는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 일 구현예에 따른 지오폐리머 복합체는 일반소재에 비해 높은 전기전도도 및 낮은 열전도도 및 고온에서 강한 내구성을 가지며, 이러한 특성으로부터 다양한 구조물의 에너지 수확에 효과적으로 적용할 수 있다. 이에 따라, 열전 소재 분야에서 널리 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 실시예 1의 지오폐리머 복합체 시편을 도시한다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 지오폐리머 복합체 시편에서 전도성 필러의 함량에 따른 전기 전도도를 비교한 그래프를 도시한다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 지오폐리머 복합체 시편에서 전도성 필러의 함량에 따른 열전도도를 비교한 그래프를 도시한다.
- 도 4a는 지오폐리머 복합체 시편의 열전특성 평가 방법에 대한 개략도를 도시한다.
- 도 4b는 지오폐리머 복합체 시편의 열전특성 평가를 위한 측정과정을 도시한다.
- 도 5는 열전특성 측정 장비의 유효성 검증을 위하여 캘리브레이션 수행한 결과로서, 콘스탄탄(Constantan) 소재의 지백 상수를 기존 문헌값과 비교한 그래프를 도시한다.
- 도 6는 본 발명의 실시예에 따른 지오폐리머 복합체 시편의 열전 특성을 측정한 결과를 도시한다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 지오폐리머 복합체 시편에서 전도성 필러의 함량에 따른 압축 강도를 측정한 결과를 도시한다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 지오폐리머 복합체 시편에서 전도성 필러의 함량에 따른 열전 특성을 비교한 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명의 실시예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0024] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들은 단지 설명을 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 실시예들은 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

- [0026] 본 명세서에서 "리드 탭(lead tap)" 이라 함은 이차 전지의 전극군으로부터 인출된 전극단자(탭) 중 외포장재 외부에 드러난 부분을 의미한다.
- [0027] 본 명세서에서 "지오폐리머"는 알루미늄과 실리카 성분을 포함하는 산업 부산물이 액상 상태의 금속알칼리에 의하여 활성화 반응을 일으켜 생성된 결합재 성질을 갖는 물질을 의미한다.
- [0029] 지오폐리머 복합체
- [0030] 본 발명에 따른 구현예는 플라이애시, 고로슬래그, 및 활성화제를 포함하는 지오폐리머 바인더; 및 상기 지오폐리머 바인더에 분산된 전도성 필러;를 포함하는, 지오폐리머 열전 복합체를 제공한다.
- [0031] 본 발명에 따른 다른 구현예는 플라이애시, 고로슬래그, 및 활성화제를 포함하는 지오폐리머 바인더; 및 상기 지오폐리머 바인더에 분산된 전도성 필러;를 포함하는, 지오폐리머 전도성 복합체를 제공한다.
- [0032] 일 구현예에서, 상기 전도성 필러는 단일벽(Single-walled carbon nanotube, SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT), 그래파이트, 그래핀, 탄소섬유, 카본블랙, 흑연 및 강섬유 등으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0033] 일 구현예에서, 지오폐리머 복합체는 산업 부산물인 플라이 애쉬와 슬래그에 활성화제를 혼입하여 지오폐리머 반응 (geopolymerization)을 유도한 지오폐리머 바인더에 전도성 필러를 혼입하여 제작한 복합체일 수 있다.
- [0034] 일 구현예에서, 상기 전도성 필러는 복합체 전체 중량에 대하여 0.3 내지 3 중량% 미만으로 포함될 수 있다. 구체적으로, 1 내지 3 중량% 미만으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 전도성 필러가 복합체 전체 중량에 대하여 0.3 중량% 미만으로 포함되면 전도도 향상 효과가 미비할 수 있고, 3 중량% 이상으로 포함되면 내구성이 약할 수 있다.
- [0035] 특히, 전도성 필러가 복합체 전체 중량에 대하여 1 중량% 미만으로 포함되는 경우 복합체는 열전성능 구현이 불가능 할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 지오폐리머 열전 복합체는 전도성 필러를 1 중량% 이상으로 포함할 수 있다.
- [0036] 일 구현예에서, 상기 지오폐리머 복합체는 복합체 전체 중량에 대하여 상기 플라이애시를 50 내지 70 중량%로, 상기 고로슬래그를 30 내지 50 중량%로 포함할 수 있다. 상기 플라이애시를 50 내지 70 중량%로, 상기 고로슬래그를 30 내지 50 중량%로 포함하는 경우 상기 지오폐리머 복합체의 내열 내구성이 강할 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 상기 플라이 애시 및 고로슬래그는 발전소 폐기물로 얻어질 수 있으며, 상대적으로 가격이 저렴하고 친환경적 열전소재일 수 있다. 또한, 상기 플라이 애시 및 고로슬래그는 활성화제와 지오폐리머 반응할 수 있다. 이렇게 얻어진 지오폐리머 복합체는 열에 대한 내구성이 강한 지오폐리머를 바인더로 하여 고온에 반복적으로 노출되어도 재료의 성능저감이 적은 특징을 가질 수 있다. 특히, 지오폐리머의 원재료의 성상은 철광석으로부터 선철을 분리할 때 발생한 부산물로서, SiO₂, Al₂O₃ 성분이 풍부하여 300 °C 이상의 고온에 견딜 수 있는 특징이 있다.
- [0038] 일 구현예에서, 상기 플라이애시와 고로슬래그는 5:5 내지 10:0의 중량비로 포함될 수 있으며, 구체적으로 상기 플라이애시와 고로슬래그는 5:5 내지 7:3의 중량비로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 플라이애시와 고로슬래그가 5:5 미만의 중량비로 포함되거나, 7:3 초과 중량비로 포함되면 상기 지오폐리머 복합체의 내열 내구성이 약할 수 있다.
- [0039] 일 구현예에서, 상기 활성화제는 수산화나트륨(NaOH) 및 규산 나트륨(sodium silicate) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0040] 일 구현예에서, 상기 활성화제의 SiO₂/Na₂O 몰비는 0.90 내지 1.05 일 수 있다. SiO₂/Na₂O 몰비가 0.90 내지 1.05인 경우 지오폐리머 반응성이 우수하며, 우수한 내구 특성, 예컨대 우수한 압축 강도를 가질 수 있다.
- [0041] 일 구현예에서, 상기 활성화제는 복합체 전체 중량에 대하여 상기 수산화나트륨을 0.01 내지 0.05 중량%로, 상기 규산 나트륨을 0.4 내지 0.6 중량%로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 활성화제에서 수산화나트륨 및 규산 나트륨이 상기 범위로 포함되는 경우 상기 지오폐리머의 급결을 방지하여, 우수한 지오폐리머 바인더의 강도 증진 효과를 얻을 수 있다.
- [0042] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 지오폐리머 복합체는 전기전도도가 높고 열전도도가 낮아 우수한 열전 소재 특성을 가질 수 있으며, 이에 따라서 열전 방식의 에너지 생산에 있어서 우수한 열전소재로서 적용될 수 있다.

- [0043] 또한, 직접 전력을 공급하여 측정하기 어려운 부분, 예컨대 지하의 온열관로, 건물 파이프 배관 등과 같이 모니터링이 필요한 부분에 있어서 자가 발전소재로 활용될 수 있다.
- [0044] 지하의 온열관로, 건물 파이프 배관과 같이 모니터링이 필요한 부분이지만 전력을 대서 측정이 어려운 부분에 자가발전소재로 활용될 수 있다.
- [0045] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 지오폐리머 복합체는 우수한 전기 전도특성을 가질 수 있으며, 이에 따라서 난방효과(줄 히팅), 열전특성을 이용한 냉방효과, 예컨대 냉장 장치 등에 적용될 수 있다.
- [0047] 지오폐리머 복합체 제조방법.
- [0048] 본 발명에 따른 구현예는 활성화제를 제조하는 단계; 플라이애시, 고로슬래그, 활성화제, 및 전도성 필러를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 경화시키는 단계;를 포함하는, 지오폐리머 복합체 제조방법을 제공한다.
- [0049] 일 구현예에서, 상기 활성화제 제조 단계는 물, 수산화나트륨, 및 규산 나트륨을 혼합하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 활성화제는 물과 NaOH를 중량대비 0.01 내지 0.05 중량%로 혼합한 후 수산화나트륨을 0.4 내지 0.6 중량%를 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0050] 일 구현예에서, 상기 혼합하는 단계는 상기 플라이애시, 고로슬래그, 전도성 필러, 및 활성화제를 1 내지 10분 동안 혼합하는 것일 수 있다.
- [0051] 일 구현예에서, 상기 혼합하는 단계는 상기 플라이애시, 고로슬래그, 및 전도성 필러를 1 내지 3분 동안 건비빔하고(dry mixing), 상기 활성화제를 혼합하여 3 내지 10분 동안 혼합하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합하는 단계는 플라이애시 50 내지 70 중량%, 고로슬래그 30 내지 50 중량%, 및 전도성 필러를 0.1 내지 3.0 중량%을 1분 내지 3분간 건비빔하고, 상기 활성화제를 40 내지 90 중량% 혼합한 후 3분 내지 10분 동안 혼합하는 것일 수 있다. 예를 들어, 1 내지 3분 동안 건비빔 하는 경우 지오폐리머 바인더 상에서 전도성 필러가 고르게 분산될 수 있다. 예를 들어, 활성화제를 혼합하여 3분 내지 10분 동안 혼합하는 경우 우수한 지오폐리머 수화 반응이 가능하고, 우수한 내구성을 갖는 지오폐리머 복합체를 얻을 수 있다.
- [0052] 일 구현예에서, 혼합물은 지오폐리머 복합체 제조에 통상적으로 사용되는 다양한 방법으로 경화될 수 있다. 구체적으로, 오븐에서(약 50 - 60℃) 경화시키는 방법, 상온에서(약 18 - 25℃) 경화시키는 방법, 또는 상온에서 경화시킨 뒤 탈영하여 물 속에 침전하는 방법 등으로 경화될 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 상기 경화시키는 단계는 18 내지 25℃의 온도에서 3 시간 내지 28 일 동안 경화시키는 것일 수 있다. 또는, 상기 경화시키는 단계는 18 내지 25℃의 온도에서 3 내지 24 시간 경화시킨 후 탈영하여 물속에 침전시켜 1 내지 28 일 동안 경화시키는 것일 수 있다.
- [0054] 일 구현예에서, 상기 경화시키는 단계는 50 내지 60℃의 온도에서 48 내지 72 시간 동안 경화시키는 것일 수 있다. 예를 들어, 50 내지 60℃의 온도 범위에서 경화시키는 경우 바인더 매트릭스가 충분히 경화되어 우수한 내구성을 갖는 지오폐리머 복합체를 얻을 수 있다. 예를 들어, 48 내지 72 시간 동안 경화시키는 경우 경화된 지오폐리머 복합체의 내구도가 우수할 수 있다.
- [0055] 일 구현예에서, 상기 경화시키는 단계는 열전용 몰드에 붓고 램핑한 후 상온 또는 오븐에서 경화시키는 것일 수 있다. 예를 들어, 오븐에서 경화시키는 경우, 상온에서 약 24시간 경화 후 몰드를 제거하고 다시 램핑한 후 오븐에서 경화시키는 것일 수 있으며, 바람직하게 50 내지 60℃의 온도에서 48 내지 72시간 동안 경화시키는 것일 수 있다.
- [0057] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 예시의 목적으로만 제공된 것일 뿐 본 발명의 범주 및 범위가 하기 예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 실시예
- [0060] **[제조예 1] 지오폐리머 복합체 제조**
- [0061] 1 kg의 물에 NaOH 160 g을 넣고 상온에서 1분정도 섞은 뒤, sodium silicate 580 g을 넣고 상온에서 1분가량 섞어서 알칼리 활성화제를 제조하였다. 그런 뒤 개별 그릇에 슬래그 150g, 플라이애시 150g에 전도성 필러인 CNT를 각각 표1과 같은 함량으로 넣고 건비빔(dry mixing)하였으며, 이후에 제조된 알칼리 활성화제를 섞고 3분간 비빔하였다. 모든 제조과정은 상온(약 23도)에서 수행되었다. 제조된 혼합물을 몰드에 붓고 상온에서(약 23

도) 24시간 둔 후 탈영하였다. 탈영 후 수분손실을 줄이기 위해 랩으로 싼 후 30도의 오븐에서 3일동안 경화시켜 열전 복합체를 제조하였다. 제조된 시편은 도 1에서 도시한다.

표 1

[0062]

샘플	CNT 함량(중량%)
비교예 1	0.0
비교예 2	0.1
비교예 3	0.5
실시예 1	1.0
실시예 2	2.0
실시예 3	3.0

[0063]

[시험예 1] 전도성 필러 함량에 따른 전기 전도도 성능 평가

[0064]

전기전도도를 측정하기 위하여, 시편 양면에 은나노 페이스트를 바른 후 Multimeter와 연결된 2개의 탐침을 은나노 페이스트를 바른 시편 표면 접촉시키는 2 탐침법(Two probe method)을 적용하였다. 이때 측정되는 비저항 값에 각 면적간의 길이를 곱한 후 은나노 페이스트를 바른 면적을 나누어 저항을 계산하였다. 전기전도도는 상기와 같이 기록된 저항 값에 역수를 취하여 결정되었다.

[0065]

전도성 필러로서 CNT의 함량을 달리하는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 지오폐리머 복합체의 전기 전도도를 측정하였으며, 그 결과는 아래의 표 2와 같다. 여기서, 측정된 저항 수치가 낮을수록 전기 전도도가 더 큰 물질에 해당한다.

표 2

[0066]

샘플	CNT 함량(중량%)	저항 ($\Omega \times \text{cm}$)
비교예 1	0.0	1794333.00
비교예 2	0.1	2286.33
비교예 3	0.5	481.90
실시예 1	1.0	121.80
실시예 2	2.0	55.33
실시예 3	3.0	35.00

[0067]

시험 결과, CNT가 복합체 전체 중량에 대하여 1 내지 3 중량% 미만으로 함유된 경우에 우수한 전기 전도도를 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 특히 실시예 2(2.0 중량%)에서는 저항이 $55.33 \Omega \times \text{cm}$ 에 불과하여 우수한 효과를 가짐을 확인할 수 있다.

[0068]

도 2는 CNT의 함량을 달리하면서 지오폐리머 복합체 시편의 전기 전도도를 비교한 그래프를 도시하며, CNT의 함량 증가에 따라서 전기 전도도 값이 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 실시예 3의 지오폐리머 복합체 시편(CNT 3.0 중량% 함유)은 비교예 1의 시편(CNT 없음)에 비하여 약 50000배 상승된 전기 전도도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 지오폐리머 복합체는 일반소재에 비해 높은 전기전도도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0070]

[시험예 2] 전도성 필러 함량에 따른 열 전도도 성능 평가

[0071]

$$\text{Power factor} = \sigma S^2 (\mu \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2})$$

[0072]

여기서, σ = 전기 전도율 (S cm^{-1}), S = 제백 계수 ($\mu \text{V K}^{-1}$)이다.

[0073]

시료의 열 전도도 측정은 상업 장치인 ULVAC 사의 ZEM-3를 이용해 측정되었다. 각 온도에서의 전기전도율은 4단 자법에 의해 측정되었으며, 각 온도에서의 제백 계수 측정시 시료에 인가되는 온도 차이는 $+5 \text{ }^\circ\text{C} \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 캘리브레이션은 메이커에서 제공되는 콘스탄탄(Constantan)을 이용하여 수행되었고 모든 측정은 측정 챔버내를 고순도 질소로 충분히 치환된 질소 환경 대기압에서 측정되었다. 열 전도도 측정 결과는 도 3에 도시된다.

[0075]

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 지오폐리머 복합체 시편에서 전도성 필러의 함량에 따른 열전도도를 비교한 그

래프를 나타내는데, CNT의 함량 증가에 따른 열 전도도 값의 변화는 미미한 것을 확인할 수 있었다.

[0076] 시험예 1과 시험예 2의 결과를 종합할 때, 일반적으로 전도성 필러 함유시 열전도도와 전기전도도가 함께 향상되어서 열전효율이 낮아지게 되는 것에 비하여, 본 발명에 따른 지오폐리머 복합체는 전기전도도는 향상되는 반면, 열전도도는 변화가 크지 않은 특징을 가지며, 이에 따라서 열전 소자에 적용시 우수한 열전 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0077] **[시험예 3] 지오폐리머 복합체의 성능 평가**

[0079] 3-1 측정장비 유효성 검증

[0080] 모든 전자 측정 장비에 사용되는 금속 도선 및 합금, 땀납에는 크고 작게 제백계수를 가지고 있다 (측정 장치의 기생 제백계수). 그 때문에 측정하고자 하는 시료의 정확한 열전특성을 측정하기 위해서는 측정 장치의 기생 제백계수를 고려한 캘리브레이션을 해야 한다.

[0081] 이 캘리브레이션에 사용된 참조 시료는 ULVAC 메이커에서 제공된 콘스탄탄 (2.935 mm x 2.941 mm x 23 mm, 실온에서 제백 계수 +40 $\mu\text{V K}^{-1}$) 으로 수행되었다.

[0082] 여기서 콘스탄탄(Constantan)은 상업적으로 널리 이용되는 E, J, T 타입 온도 측정용 열전쌍에 이용되는 동-니켈 합금을 말한다. 그 때문에 KS, JIS 등 표준규격에 온도 차에 따른 열기전력과 각 온도에서의 제백 계수가 데이터화 되어있는 검증된 시료이다.

[0083] 실제 캘리브레이션의 수행 순서는 콘스탄탄을 열전 성능 측정장비 ZEM-3를 이용하여 측정 후, 문헌값과 차이를 추출하여 측정장치의 기생 제백 계수를 도출한다. 그 다음은 실제 측정하고자 하는 시료를 ZEM-3를 이용해 열전 특성을 측정한 후 측정장치의 기생 제백 계수의 영향을 차감하여 시료의 실제 열전특성을 도출해 낸다(도 4a 및 4b 참조).

[0084] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 열전시편의 열전 성능 평가에 앞서 시험전에 측정장비의 유효성을 검증한 결과를 나타낸다. 검증 결과, 제백상수가 reference로 삼은 콘스탄탄(Constantan) 소재가 기존 문헌과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 타 시편에 대한 성능평가에서도 측정장비가 유효성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0085] 또한 도 6는 본 발명의 실시예에 따른 지오폐리머 복합체 시편의 열전 특성을 측정한 결과를 도시하며, 도 6를 참조하면, 열전성능을 나타내는 파워팩터는 온도가 증가함에 따라 상승하고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 제백상수와 전기 전도도도 유사한 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0086] 반면, 비교예 1의 지오폐리머 복합체 시편은 파워팩터가 너무 작아 측정되지 않았다. 이로부터 비교예 1의 지오폐리머 복합체 시편은 열전 소재로써 사용하기에 부적절함을 확인할 수 있었다.

[0087] 또한, 도 6로부터 특정 온도구간에서 성능이 달라짐을 확인할 수 있는데, 이는 조성물에서 전도성 필러의 배합량에 따라 열전성능의 차이가 발생할 수 있음을 의미한다. 배합비에 따른 열전성능 실험 결과는 후술하는 시험예 3에서 자세히 확인하였다.

[0089] 3-2 압축 강도 평가

[0090] 제조예 1에 따른 지오폐리머 복합체들은 시편이 파괴될 때까지 압축 시험기에서 1.2 ± 0.3 mm/min의 속도로 하중을 부여하였으며, 시편이 파괴될 때 나타나는 시험기의 최대 하중을 유효숫자 3자리까지 읽었다. 파괴 하중과 단면적을 계산하여 보정계수 0.97을 적용하여 보정 강도를 계산하였다.

[0091] 평가 결과는 도 7에서 도시하는데, CNT의 함량이 증가할수록 제조된 지오폐리머 복합체 시편의 압축 강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 전도성 필러의 함량을 지나치게 높이는 것은 내구성 면에서 불리하기 때문에 바람직하지 않으며 적절한 수준의 전도성 필러 함량 설정이 필요하다.

[0093] **[시험예 2] 전도성 필러 함량에 따른 열전 성능 평가**

[0094] 시험예 1과 동일한 방법으로 실시예 2(전도성 필러 2.0 중량% 함유) 및 실시예 3(전도성 필러 3.0 중량% 함유)에 따른 지오폐리머 복합체의 열전 성능을 측정하였다.

[0095] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 지오폐리머 복합체 시편에서 전도성 필러의 함량에 따른 열전 특성을 비교한 그래프를 도시한다. 도 8을 참조하면, 전도성 필러로서 CNT를 2 중량% 함유하였을 때, 저항이 월등히 줄어들고 열전성능도 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0096] 또한, CNT를 3 중량% 함유하였을 때, 제조된 시편의 점도가 높아 다루기 어렵고 불균질하며, 전기 전도성의 경향이 일정치 않고 열전성능이 좋지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0097] 한편, CNT를 1 중량% 미만으로 함유하였을 때, 열전성능 구현이 불가능한 것을 확인 할 수 있었다.

[0098] 따라서, 본 발명에 따른 지오폐리머 복합체는 0.3 내지 3.0 중량%의 전도성 필러를 포함하는 경우에 일반소재에 비해 높은 전기전도도 및 낮은 열전도도를 가지며, 이에 따라서 우수한 열전 성능을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0100] **[실험예 3] 슬래그와 플라이애시의 배합 비율에 따른 전기 전도도 성능 평가**

[0101] 슬래그와 플라이애시의 배합 비율을 5:5에서 각각 3:7, 0:10으로 달리한 것을 제외하고는 제조예 1의 지오폐리머 복합체 제조방법과 동일한 방법으로 지오폐리머 복합체를 제조하였다. 표 3는 제조예 1에서와 동일한 슬래그와 플라이애시의 배합 비율로, 표 4는 슬래그와 플라이애시의 배합 비율을 3:7로, 표 5는 배합 비율을 0:10으로 하여 제조하였다.

표 3

[0103]

슬래그:플라이애시=5:5 물 1 kg	CNT 함량	저항 (Ω × cm)
비교예 1	0	1794333.00
비교예 2	0.1	2286.33
비교예 3	0.5	481.90
실시예 1	1.0	121.80
실시예 2	2.0	55.33
실시예 3	3.0	35.00

표 4

[0104]

슬래그:플라이애시=3:7 물 1 kg	CNT 함량	저항 (Ω × cm)
실시예 4	0	159625.8
실시예 5	0.1	67978.6
실시예 6	0.5	2106.1
실시예 7	1.0	283.0
실시예 8	2.0	111.3
	3.0	46.8

표 5

[0105]

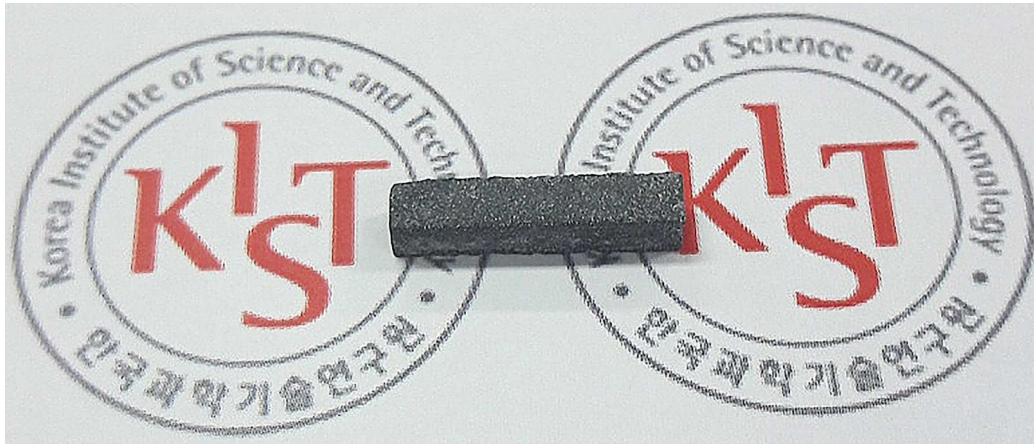
슬래그:플라이애시=0:10 물 1 kg	CNT 함량	저항 (Ω × cm)
실시예 9	0	112995.6
실시예 10	0.1	10124.9
실시예 11	0.5	3264.4
실시예 12	1.0	410.9
실시예 13	2.0	183.6
실시예 14	3.0	57.2

[0106] 슬래그와 플라이애시의 배합 비율에 따른 전기 전도도 성능 평가를 통하여, 슬래그와 플라이애시가 5:5와 0:10 중량비로 배합될 때 우수한 전기 전도도를 가짐을 확인할 수 있었다.

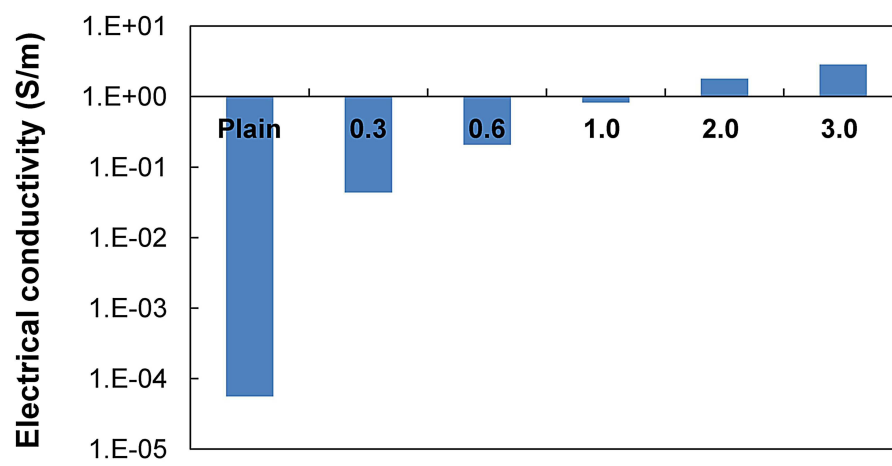
[0108] 앞에서 설명된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

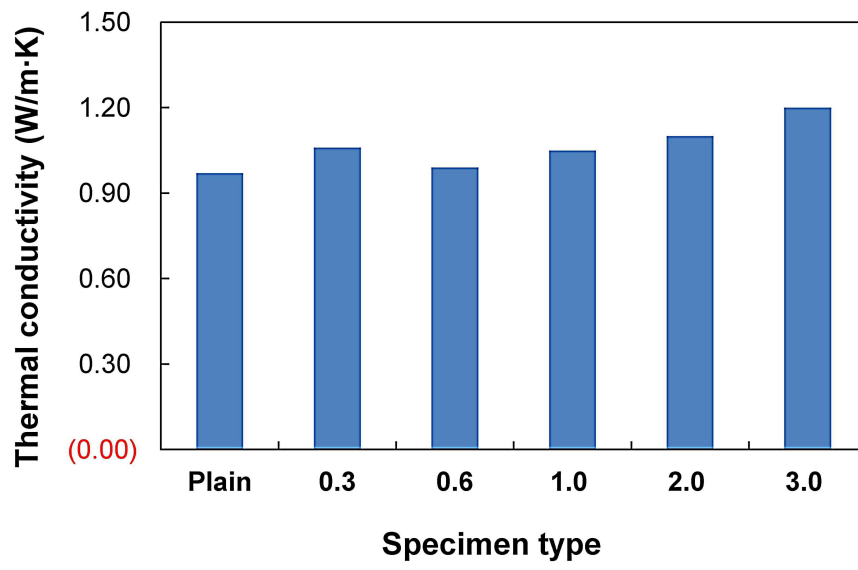
도면1



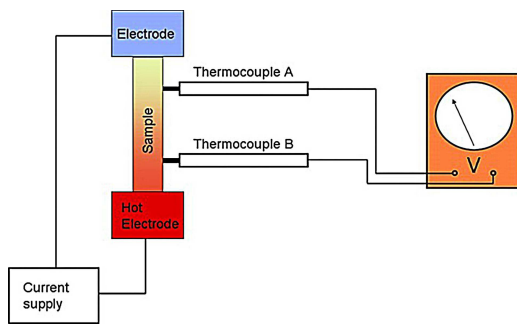
도면2



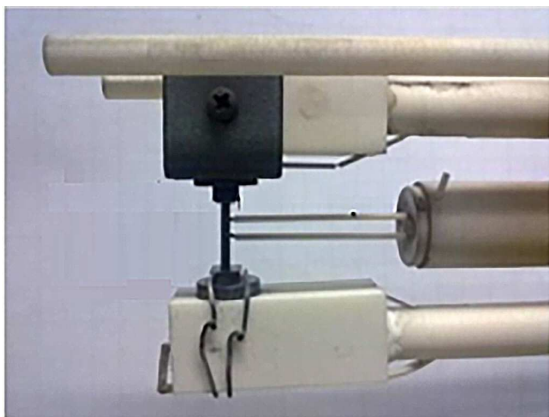
도면3



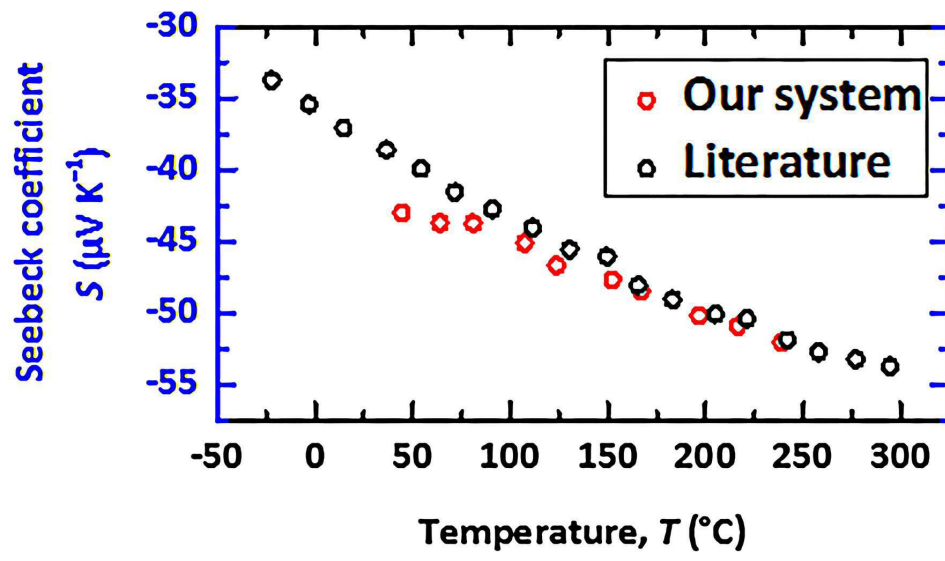
도면4a



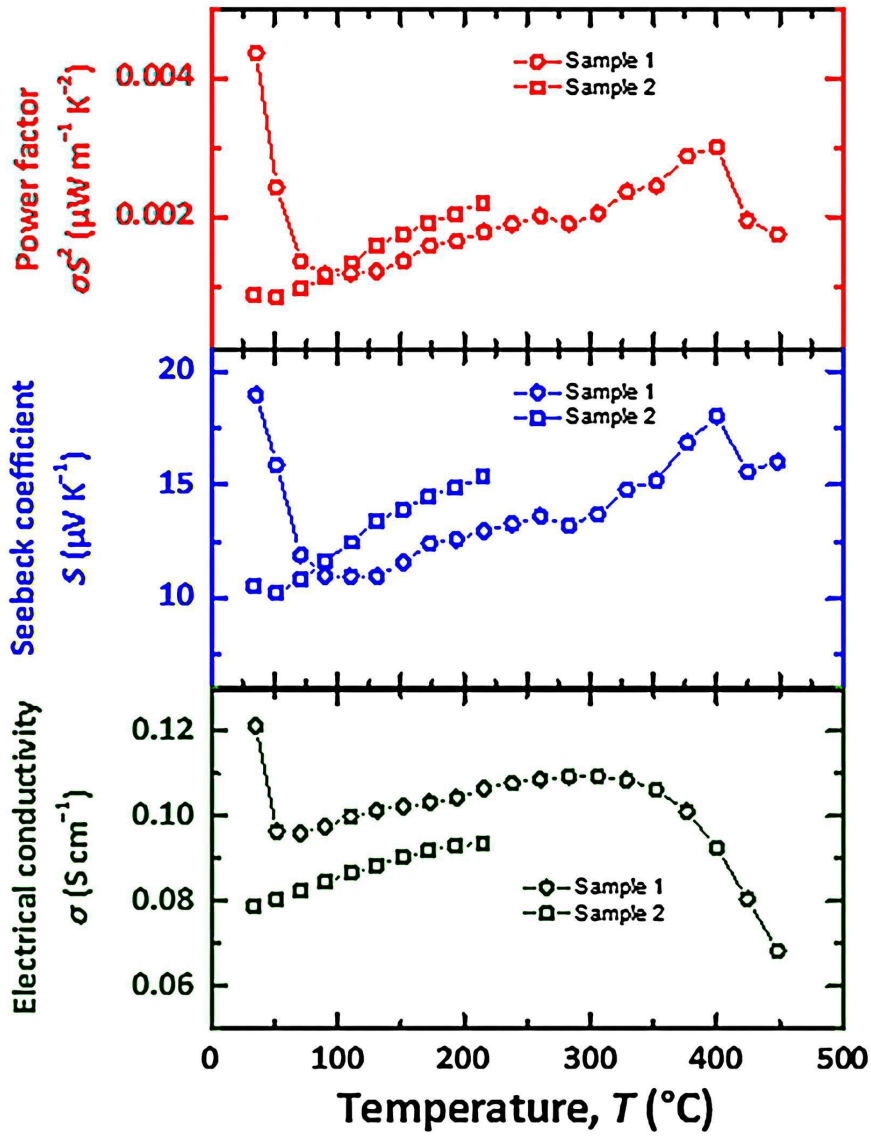
도면4b



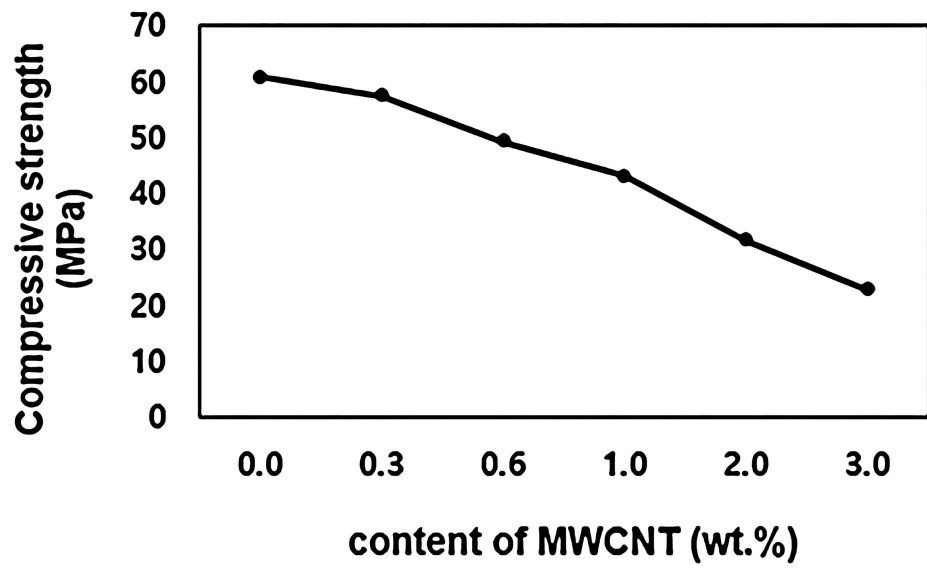
도면5



도면6



도면7



도면8

