(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0071001
(43) 공개일자 2020년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/24 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01) *C08L 27/06* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) *C08L 39/04* (2006.01)
C08L 41/00 (2006.01) *C08L 43/02* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) *C08L 79/02* (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/24 (2013.01)
C08L 101/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0148188
(22) 출원일자 2019년11월19일
심사청구일자 2019년11월19일
(30) 우선권주장
1020180157999 2018년12월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김은경
서울특별시 용산구 독서당로 70, 1804호(한남동)
김병관
경기도 용인시 수지구 신봉2로 26, 112동 602호(신봉동, 신봉마을엘지자이1차아파트)
나종범
서울특별시 중구 서소문로9길 28, 201동 403호(순화동, 덕수궁롯데캐슬)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **이온 열전 물질 및 이를 포함하는 이온 열전 소자**

(57) 요 약

본 발명은 이온 열전 물질 및 이를 포함하는 이온 열전 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 이온 열전 물질은 상온에서 구동 가능하고, 높은 제벡 상수 및 높은 이온전도도와 낮은 열 전도도를 가져 높은 열전 성능 지수를 가지는 이온 열전 물질로서, 상기 이온 열전 물질을 포함하는 고효율의 이온 열전 소자를 제공한다. 상기 이온 열전 물질로 구성된 이온 열전 소자는 장시간 안정성, 유연성, 안전성 등의 유용한 특징이 있어 에너지 수확 소자로 사용할 수 있다. 또한, 이온 열전 물질의 전하량 충전 특성을 이용해 에너지를 수확함과 동시에 전하량을 저장하여 커패시터로서 사용도 가능하여 장시간 구동 안정성이 요구되는 전자장치에 유용하게 사용할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08L 25/18 (2013.01)
C08L 27/06 (2013.01)
C08L 29/04 (2013.01)
C08L 39/04 (2013.01)
C08L 41/00 (2013.01)
C08L 43/02 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
C08L 79/02 (2013.01)
H01L 35/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018M3D1A1058918
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 인공 공감각 유기 일렉트로닉스 소재 디스커버리
기 여 율 1/2
주관기관 연세대학교 산학협력단
연구기간 2018.07.16 ~ 2019.01.15
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016K1A1A2912753
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌연구실
연구과제명 저에너지 구동 전자 소자용 프로그램 가능한 공액 소재
기 여 율 1/2
주관기관 연세대학교 산학협력단
연구기간 2018.05.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

이온성 고분자;

산, 염기, 금속염 및 이온성 액체 물질 중에서 선택되는 이온 첨가 물질; 및

용매를 포함하는 이온 열전 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속염은 양이온 및 음이온을 포함하고,

상기 양이온은 알칼리금속 이온, 알칼리토금속 이온, 전이금속 이온, 전이후금속 이온, 란타넘족 이온 및 준금속 이온 중에서 선택되고,

상기 음이온은 할로겐 이온, 수산화 이온, 탄산 이온, 아세테이트(acetate) 이온, 토실레이트(tosylate) 이온, 황산 이온, 시아나이드, 시안(cyanide) 이온, 염소산(chlorate) 이온, 디시안아미드(dicyanamide) 이온, 수산화붕소(borohydride) 이온, 티오아세테이트(thioacetate) 이온, 황화수소 이온, 아스코베이트(ascorbate) 이온, 헥사플루오로안티모네이트(hexafluoroantimonate) 이온, 살리실레이트(salicylate) 이온 및 테트라클로로플라티네이트(tetrachloroplatinate) 이온 중에서 선택되는 이온 열전 물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속염은 LiCl, NaCl, NaCN, KCl, KBr, KF, KCN, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(Tos)_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $ZnCl_2$, Ag_2SO_4, $IrCl_3$, H_2PtCl_6, $AuCl_3$ 및 $HgCl_2$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 이온 열전 물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이온성 고분자는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS), poly(styrene sulfonate)계 고분자, Nafion계 고분자, poly(vinyl alcohol)계 고분자, poly(vinyl imidazolium)계 고분자, polyethylenimine계 고분자, poly(ethylene oxide)계 고분자, poly(amine)계 고분자, poly(vinyl pyridinium)계 고분자, poly(vinyl pyrrolidinium)계 고분자, poly(vinyl phosphonium)계 고분자, poly(vinyl pyrazolium)계 고분자, poly(vinyl sulfonium)계 고분자 및 poly(vinyl choline)계 고분자, poly(urethane)계 고분자, poly(vinyl amide)계 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 이온 열전 물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, 아세톤, 에테르, 다이옥세인, 테트라히드로푸란(THF), 에틸아세테이트, 다이메틸설폭시화물(DMSO), 다이메틸폼아마이드(DMF) 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 이온 열전 물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이온성 고분자는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)이고,

상기 이온 첨가 물질은 금속염이고,

상기 금속염은 $CuCl_2$ 및 $CoCl_2$ 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 용매는 물이고,

상기 이온성 고분자 및 상기 이온 첨가 물질은 1:0.5 내지 2의 중량비로 포함되는 이온 열전 물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이온성 고분자는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)이고,

상기 이온 첨가 물질은 금속염이고,

상기 금속염은 $IrCl_3$, H_2PtCl_6 및 $AuCl_3$ 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 용매는 물이고,

상기 이온성 고분자 및 상기 이온 첨가 물질은 1:0.05 내지 2의 중량비로 포함되는 이온 열전 물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체 물질은 양이온 및 음이온을 포함하고,

상기 양이온은 암모늄(Ammonium)계 이온, 이미다졸륨(Imidazolium)계 이온, 피리디늄(Pyridinium)계 이온, 피롤리디늄(Pyrrolidinium)계 이온, 포스포늄(Phosphonium)계 이온, 피라졸륨(Pyrazolium)계 이온, 설포늄(Sulfonium)계 이온 및 콜린(Choline)계 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 음이온은 할로겐 이온, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 이온, 디시안아미드(dicyanamide) 이온, 과염소산(perchlorate) 이온, 아세테이트(acetate) 이온, 락테이트(lactate) 이온, 황산 이온, 티오살리실레이트(thiosalicylate) 이온, 벤조산(benzoate) 이온, 아자이드(azide) 이온, 헵타데카플루오로옥테인설포네이트(heptadecafluorooctanesulfonate) 이온, 수산화 이온, 메탄설포네이트(methanesulfonate) 이온, 아질산염(nitrite) 이온, 노나플루오로부탄설포네이트(nonafluorobutanesulfonate) 이온, 석신이미드(succinimide) 이온, 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate) 이온, 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate) 이온, 다이부틸 포스페이트(dibutyl phosphate) 이온, 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate) 이온, 헥사플루오로안티모네이트(hexafluoroantimonate) 이온, 옥틸 설페이트(octyl sulfate) 이온, 티오사이아네이트(thiocyanate) 이온 및 테트라클로로알루미네이트(tetrachloroaluminate) 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 이온 열전 물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체 물질은 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(tetrabutylammonium hexafluorophosphate), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 토실레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tosylate), 나피온(Nafion) 용액 및 폴리(4-스티렌설포닉산)(poly(4-styrenesulfonic acid))로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 이온 열전 물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 이온 열전 물질은 탄소계 무기 재료를 더욱 포함하는 이온 열전 물질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 탄소계 무기 재료는 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 그래파이트(graphite) 및 풀러렌(fullerene)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 이온 열전 물질.

청구항 12

제1 전극;

상기 제1 전극에 대향하여 배치되는 제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치되는 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 이온 열전 물질;을 포함하는 이온 열전 소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 이온 열전 소자는 상기 이온 열전 물질을 둘러싸는 수분 흡수층을 포함하는 이온 열전 소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 수분 흡수층은 Zn계 금속유기구조체(Metal-Organic Framework, MOF), Zr계 금속유기구조체, Cu계 금속유기구조체, Cd계 금속유기구조체, Mn계 금속유기구조체, Al계 금속유기구조체, Mg계 금속유기구조체, Fe계 금속유기구조체, Ni계 금속유기구조체, Co계 금속유기구조체, Ti계 금속유기구조체, Hf계 금속유기구조체, V계 금속유기구조체, Cr계 금속유기구조체, Li계 금속유기구조체, Ca계 금속유기구조체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 이온 열전 소자.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 이온 열전 소자는 상기 이온 열전 물질을 둘러싸는 수분 함유층을 포함하는 이온 열전 소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 수분 함유층은 하이드로겔, 알킬 셀룰로오스, 니트로셀룰오스, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 페놀수지, 폴리에스터, 염화비닐, 요소수지, 폴리에틸렌수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 리그닌 수지, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리락트산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리락트산-글리콜산(PLGA) 공중합체, 키토산, 젤라틴, 콜라겐으로 이루어진

군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 이온 열전 소자.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 제1 전극 또는 제2 전극은 탄소계 무기 재료 또는 금속나노와이어를 더욱 포함하는 이온 열전 소자.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 탄소계 무기 재료는 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 그래파이트(graphite) 및 풀러렌(fullerene)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 포함되는 이온 열전 소자.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 금속나노와이어는 금속 메시(mesh), 금속산화물 메시(mesh)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 포함되는 이온 열전 소자.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 이온 열전 물질은 벌크(bulk) 또는 필름(film)의 형태인 이온 열전 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이온 열전 물질 및 이를 포함하는 열전 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 열전 효과(thermoelectric effect)는 전기 에너지와 열 에너지가 직접적으로 변환되는 에너지 변환 현상을 총칭하는 것으로서, 외부로부터 인가된 전류에 의해 물질의 양단에 온도 구배가 발생하는 펠티어 효과(Peltier effect)와, 반대로 온도 구배에 의해 전위차 생겨서 전류가 발생하는 제벡 효과(Seebeck effect) 등이 대표적이다.

[0004] 보통 열 에너지는 대부분의 에너지 변환 현상 중 마지막 단계로 유용한 에너지로 되돌리기가 어렵기에, 전 인류적인 에너지 문제 및 지구 온난화 현상의 대두와 함께 상기 열전 효과를 이용한 열전 발전기, 고효율 냉온각 장치 등에 관한 관심이 높아지고 있다. 이에 따라, 에너지 전환 효율(이 경우 열전 변환 효율)을 높이기 위해 보다 우수한 제벡 상수 및 전기 전도도를 가지면서도 낮은 열 확산도를 가질 수 있는 향상된 열전 성능 지수(ZT)를 가지는 열전 물질의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0005] 열전 물질의 성능은 열전 성능 지수는 $ZT=S^2\sigma T/k$로 표현된다. 여기서, S는 제벡 상수 (V/K), σ는 전기전도도(S/cm), k는 열전도도(W/m·K), T는 절대온도(K)를 나타낸다. 이 ZT값에 따라 사용화가 가능한 물질인지 아닌지는 판가름할 수 있는데, 현재는 ZT값이 1이상일 때 상용화되고 있지만, 이는 모두 무기물계 반도체 물질로 고온의 조건을 요구한다. 최근에는 보다 높은 열전 성능 지수를 가지면서 상용화를 위한 안정성, 유연성, 안전성을 가지는 물질을 찾기 위해 복합체, 나노 구조체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 1. D. Zhao, S. Fabiano, M. Berggren, X. Crispin, Nat. Comm. 2017, 8, 14214.

(비특허문헌 0002) 2. D. Zhao, H. Wang, Z. U. Khan, J. C. Chen, R. Gabrielsson, M. P. Jonsson, M. Berggren, X. Crispin, Energy Environ. Sci. 2016, 9, 1450.

(비특허문헌 0003) 3. F. Jiao, A. Naderi, D. Zhao, J. Schlueter, M. Shahi, J. Sundstrom, H. Granberg, J. Edberg, U. Ail, J. Brill, T. Lindstrom, M. Berggren, X. Crispin, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 16883.

(비특허문헌 0004) 4. S. L. Kim, H. T. Lin, C. Yu, Adv. Energy Mater. 2016, 6, 1600546.

(비특허문헌 0005) 5. H. Wang, D. Zhao, Z. U. Khan, S. Puzinas, M. P. Jonsson, M. Berggren, X. Crispin, Adv. Electron. Mater. 2017, 3, 1700013.

(비특허문헌 0006) 6. T. Park, C. Park, B. Kim, H. Shin, E. Kim, Energy Environ. Sci. 2013, 6, 788.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상온에서 구동 가능하고, 높은 제백 상수 및 높은 이온 전도도와 낮은 열 전도도를 가짐으로서 높은 열전 성능 지수를 가지는 이온 열전 물질을 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 이온 열전 물질을 포함하는 이온 열전 소자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 이온성 고분자; 산, 염기 및 금속염 중에서 선택되는 이온 첨가 물질; 및 용매를 포함하는 이온 열전 물질에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 측면은 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 배치되는 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치되는 상기 이온 열전 물질;을 포함하는 이온 열전 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 이온 열전 물질은 상온에서 구동 가능하고, 높은 제벡 상수 및 높은 이온전도도와 낮은 열 전도도를 가져 높은 열전 성능 지수를 가지는 이온 열전 물질로서, 상기 이온 열전 물질을 포함하는 고효율의 이온 열전 소자를 제공한다. 상기 이온 열전 물질로 구성된 이온 열전 소자는 장시간 안정성, 유연성, 안전성 등의 유용한 특징이 있어 에너지 수확 소자로 사용할 수 있다. 또한, 이온 열전 물질의 전하량 충전 특성을 이용해 에너지를 수확함과 동시에 전하량을 저장하여 커패시터로서 사용도 가능하여 장시간 구동 안정성이 요구되는 전자장치에 유용하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 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.

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명의 일 측면은 이온성 고분자; 산, 염기 및 금속염 중에서 선택되는 이온 첨가 물질; 및 용매를 포함하는 이온 열전 물질을 제공한다.

[0020] 열전 물질의 성능은 무차원 지수로 통칭되는 하기 수학식 1의 ZT(열전 성능 지수) 값을 이용한다.

[0021] [수학식 1]

[0022] $ZT= S^2 \sigma T/k$

[0023] 상기 수학식 1에서 S는 제벡 상수 (V/K), σ는 전기전도도(S/cm), k는 열전도도(W/m·K), T는 절대온도(K)를 나타낸다.

[0024] 상기 수학식 1에서 나타난 바와 같이, 열전 물질의 ZT 값을 증가시키기 위해서는 제백 상수와 전기전도도는 증가시키고 열전도도는 감소시켜야한다. 그러나 제백 상수와 전기전도도는 캐리어인 이온의 농도 변화에 따라 한 값이 증가하면 다른 한 값은 작아지는 상쇄 관계를 나타내어 이를 동시에 증가시키는데 제약이 따른다.

[0025] 본 발명에 따른 이온 열전 물질은 산, 염기 및 금속염 중에서 선택되는 이온 첨가 물질을 이온성 고분자에 포함하여 높은 이온 전도도와 낮은 열 전도도를 바탕으로 우수한 열전 성능 지수를 갖는다. 특히, 기존에 보고된 이온 열전 물질은 제백 상수가 1 이하의 작은 값을 갖는 것이 대부분이었으며, 열전 성능이 우수하다고 보고된 이온 열전 물질이 수 제백 상수의 수준이었고, 10이 넘는 것은 전무하였다. 하지만, 본 발명에 따른 이온 열전 물질은 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 수 제백 상수의 값을 가졌으며, 일부는 10을 초과하는 등 매우 우수한 값을 가졌다.

[0026] 또한, 기존의 이온 열전 물질의 경우 이온 열전 소자에 적용되어 고온의 구동 조건이 필요했던 반면, 본 발명에 따른 이온 열전 물질은 상온에서도 구동이 가능하다는 장점을 갖는다.

[0027] 일 구현예에 따르면, 상기 금속염은 양이온 및 음이온을 포함하고, 상기 양이온은 알칼리금속 이온, 알칼리토금속 이온, 전이금속 이온, 전이후금속 이온, 란타넘족 이온 및 준금속 이온 중에서 선택되고, 상기 음이온은 할로겐 이온, 수산화 이온, 탄산 이온, 아세테이트(acetate) 이온, 토실레이트(tosylate) 이온, 황산 이온, 시아나이드, 시안(cyanide) 이온, 염소산(chlorate) 이온, 디시안아미드(dicyanamide) 이온, 수산화붕소(borohydride) 이온, 티오아세테이트(thioacetate) 이온, 황화수소 이온, 아스코베이트(ascorbate) 이온, 헥사플루오로안티모네이트(hexafluoroantimonate) 이온, 살리실레이트(salicylate) 이온 및 테트라클로로플라티네이트(tetrachloroplatinate) 이온 중에서 선택될 수 있다.

[0028] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 금속염은 LiCl, NaCl, NaCN, KCl, KBr, KF, KCN, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $FeCl_2$, $FeBr_2$, $NiCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(Tos)_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $ZnCl_2$, Ag_2SO_4, $IrCl_3$, H_2PtCl_6, $AuCl_3$ 및 $HgCl_2$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0029] 상기 이온성 고분자는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS), poly(styrene sulfonate)계 고분자, Nafion계 고분자, poly(vinyl alcohol)계 고분자, poly(vinyl imidazolium)계 고분자, polyethylenimine계 고분자, poly(ethylene oxide)계 고분자, poly(amine)계 고분자, poly(vinyl pyridinium)계 고분자, poly(vinyl pyrrolidinium)계 고분자, poly(vinyl phosphonium)계 고분자, poly(vinyl pyrazolium)계 고분자, poly(vinyl sulfonium)계 고분자 및 poly(vinyl choline)계 고분자, poly(urethane)계 고분자, poly(vinyl amide)계 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 PEDOT:PSS일 수 있다.

[0030] 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, 아세톤, 에테르, 다이옥세인, 테트라히드로푸란(THF), 에틸아세테이트, 다이메틸설폭시화물(DMSO), 다이메틸폼아마이드(DMF) 및 아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0031] 가장 바람직한 구현예에 따르면, 상기 이온성 고분자는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)이고, 상기 이온 첨가 물질은 금속염이고, 상기 금속염은 $CuCl_2$ 및 $CoCl_2$ 중에서 선택되고, 상기 용매는 물이고, 상기 이온성 고분자 및 상기 이온 첨가 물질은 1:0.5 내지 2의 중량비로 포함될 수 있다. 상기한 조건을 모두 만족할 경우, -10 이하의 매우 큰 음의 제백 상

수를 바탕으로 우수한 열전 성능을 갖는 상용화 가능한 수준의 n-형 이온 열전 물질이 제조될 수 있음을 확인하였다. 기존의 알려진 이온 열전 물질의 경우 물질 내에서 양이온이 이동하는 p-형의 열전 물질이 대부분이었으며, 음이온이 이동하는 n-형 이온 열전 물질의 경우 보고된 사례가 극히 드물고, 알려진 n-형 이온 열전 물질도 실제 산업에 적용가능한 수준의 성능을 갖지 못하였다. n-형 이온 열전 물질의 경우 음의 제백 상수 값을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상술한 우수한 성능의 n-형 이온 열전 물질은 n-형 이온 열전 소자에 적용될 수 있으며, 복수의 이온 열전 소자를 포함하는 이온 열전 모듈 내에 p-형 이온 열전 소자와 번갈아가며 배치되어 함께 사용될 수 있다. 이는 이온 열전 모듈에 p-형 이온 열전 소자만을 사용하는 경우에 비하여 배치상의 유리함을 바탕으로 높은 충전율(fill factor)을 가질 수 있다는 점에서 유용하게 활용될 수 있다.

[0033] 상기 조건 중 어느 하나라도 충족하지 않는 경우에는 제조되는 이온 열전 물질이 음의 제백 상수를 갖는 n-형 이온 열전 물질이 제조될 수 없거나, 제백 상수의 절대 값이 작아지는 등의 결과를 확인할 수 있었다.

[0034] 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 이온성 고분자는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)이고, 상기 이온 첨가 물질은 금속염이고, 상기 금속염은 $IrCl_3$, H_2PtCl_6 및 $AuCl_3$ 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 용매는 물이고, 상기 이온성 고분자 및 상기 이온 첨가 물질은 1:0.05 내지 2의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 조건을 만족하는 이온 열전 물질의 경우 다른 조건(금속염의 종류, 중량비 등)의 이온 열전 물질과는 달리 10 이상의 우수한 양의 제백 상수를 가졌으며, 우수한 열전 성능을 갖는 p-형의 이온 열전 물질이 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

[0035] 상기 이온성 액체 물질은 양이온 및 음이온을 포함할 수 있는데 예를 들어, 상기 양이온은 암모늄(Ammonium)계 이온, 이미다졸륨(Imidazolium)계 이온, 피리디늄(Pyridinium)계 이온, 피롤리디늄(Pyrrolidinium)계 이온, 포스포늄(Phosphonium)계 이온, 피라졸륨(Pyrazolium)계 이온, 설포늄(Sulfonium)계 이온 및 콜린(Choline)계 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 음이온은 할로겐 이온, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 이온, 디시안아미드(dicyanamide) 이온, 과염소산(perchlorate) 이온, 아세테이트(acetate) 이온, 락테이트(lactate) 이온, 황산 이온, 티오살리실레이트(thiosalicylate) 이온, 벤조산(benzoate) 이온, 아자이드(azide) 이온, 헵타데카플루오로옥테인설포네이트(heptadecafluorooctanesulfonate) 이온, 수산화 이온, 메탄설포네이트(methanesulfonate) 이온, 아질산염(nitrite) 이온, 노나플루오로부탄설포네이트(nonafluorobutanesulfonate) 이온, 석신이미드(succinimide) 이온, 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate) 이온, 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate) 이온, 다이부틸 포스페이트(dibutyl phosphate) 이온, 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate) 이온, 헥사플루오로안티모네이트(hexafluoroantimonate) 이온, 옥틸 설페이트(octyl sulfate) 이온, 티오사이아네이트(thiocyanate) 이온 및 테트라클로로알루미네이트(tetrachloroaluminate) 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0036] 상기 이온성 액체 물질은 바람직하게는 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(tetrabutylammonium hexafluorophosphate), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 토실레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tosylate), 나피온(Nafion) 용액 및 폴리(4-스티렌설포닉산)(poly(4-styrenesulfonic acid))로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0037] 상기 이온 열전 물질은 탄소계 무기 재료를 더 포함할 수 있다. 상기 더욱 포함되는 탄소계 무기 재료는 이온 열전 물질 내의 전도도를 향상시키고 표면적 증가와 이온 열전 물질과 탄소계 무기 재료의 경계면에서 캐리어 필터링 효과에 의해 열전 성능을 증가시키는 효과를 발휘한다.

[0038] 상기 탄소계 무기 재료는 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 그래파이트(graphite) 및 풀러렌(fullerene)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 측면은 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 배치되는 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치되는 상기 이온 열전 물질;을 포함하는 이온 열전 소자를 제공한다.

[0040] 상기 이온 열전 소자에서 이온 열전 물질은 벌크(bulk) 또는 필름(flim)의 형태로 포함될 수 있다.

[0041] 상기 이온 열전 소자는 상대습도 10 내지 100에서 구동될 수 있다.

[0042] 한편, 이온 열전 소자는 건조한 조건에서 매우 낮은 전력 출력을 나타내기 때문에, 일정한 습도를 유지하는 것이 이온 열전 소자의 우수한 성능을 유지하는데 필수적이다. 일정한 습도를 유지하는 것은 매우 큰 에너지 소모

를 유발할 뿐만 아니라, 이온 열전 소자에 적용하는 것이 현실적으로 불가능한 경우가 존재하여 문제가 된다. 따라서, 본 발명은 상기 이온 열전 소자가 상기 이온 열전 물질을 둘러싸는 수분 흡수층 및/또는 수분 함유층을 포함할 경우 추가적인 장치 없이도 일정한 습도를 유지하여 우수한 안정성을 가질 수 있음을 확인하였다.

[0043] 상기 수분 흡수층은 Zn계 금속유기구조체(Metal-Organic Framework, MOF), Zr계 금속유기구조체, Cu계 금속유기구조체, Cd계 금속유기구조체, Mn계 금속유기구조체, Al계 금속유기구조체, Mg계 금속유기구조체, Fe계 금속유기구조체, Ni계 금속유기구조체, Co계 금속유기구조체, Ti계 금속유기구조체, Hf계 금속유기구조체, V계 금속유기구조체, Cr계 금속유기구조체, Li계 금속유기구조체, Ca계 금속유기구조체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0044] 상술한 금속유기구조체는 공기중의 수분을 흡수하는 성질을 바탕으로 습도를 일정하게 유지하여 이온 열전 소자의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0045] 상기 수분 흡수층은 바람직하게는 Zr계 금속유기구조체일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 MOF-801일 수 있는데, 수분흡수 특성이 가장 우수하기 때문이다.

[0046] 상기 수분 흡수층은 상기 이온 열전 물질의 두께를 기준으로 0.1 내지 10,000 두께% 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 100 두께% 포함될 수 있다. 상기 범위 미만의 경우, 충분한 수분 흡수가 불가능하고, 상기 범위를 초과할 경우 흡수된 수분 공급이 불가능할 수 있어서 바람직하지 못하다.

[0047] 상기 이온 열전 소자는 주변을 감싸고 있는 수분 함유층을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 수분 함유층은 하이드로젤, 알킬 셀룰로오스, 니트로셀룰오스, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 페놀수지, 폴리에스터, 염화비닐, 요소수지, 폴리에틸렌수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 리그닌 수지, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리락트산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리락트산-글리콜산(PLGA) 공중합체, 키토산, 젤라틴, 콜라겐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 하이드로젤일 수 있다.

[0049] 상기 수분 함유층은 수분과 결합할 수 있는 물질을 포함함으로써, 수분을 일정하게 머금는 성질을 바탕으로 이온 열전 소자의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 상기 수분 함유층은 상기 이온 열전 물질의 두께를 기준으로 0.1 내지 10,000 두께% 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 100 두께% 포함될 수 있다. 상기 범위 미만의 경우, 수분 함유량이 적고, 상기 범위를 초과할 경우 이온 열전 소자가 너무 두꺼워질 수 있어서 바람직하지 못하다.

[0051] 또한, 상기 제1 전극 또는 제2 전극은 탄소계 무기 재료 또는 금속나노와이어를 더욱 포함할 수 있다. 상기 전극에 포함되는 탄소계 무기 재료 또는 금속 나노와이어는 이온 열전 물질과 전극의 표면적을 넓히는 역할을 한다.

[0052] 상기 탄소계 무기 재료는 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 그래파이트(graphite) 및 풀러렌(fullerene)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0053] 상기 금속나노와이어는 금속 메시(mesh), 금속산화물 메시(mesh)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직한 금속의 종류는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 중에서 선택될 수 있다.

[0054] 상기 이온 열전 소자에 포함되는 이온 열전 물질은 벌크(bulk) 또는 필름(film)의 형태인 것이 바람직하다.

[0056] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0058] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 화학 약품은 특별히 언급하지 않는 한, 시그마 알드리치사로부터 구입한 것이다.

[0060] **실시예 1-1. 이온 열전 물질 제조**

[0061] 0.01 g의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)가 1 g의 물에 녹아있는 용액을 준비하고,

0.45 ㎛ 크기의 멤브레인필터를 통해 여과하고, 수집된 여과 용액에 50 mg의 10 wt% HCl 용액을 첨가하여 충분히 혼합하였다. Poly(styrenesulfonate)의 분자량은 400,000 g/mol이다.

[0063] **실시예 1-2. 이온 열전 물질 제조**

[0064] 상기 실시예 1-1에서 100 mg의 10 wt% HCl 용액과 Poly(styrenesulfonate)의 분자량 100,000 g/mol을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0066] **실시예 1-3. 이온 열전 물질 제조**

[0067] 상기 실시예 1-1에서 200 mg의 20 wt% CF_3CO_2H 용액을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0069] **실시예 2-1. 이온 열전 물질 제조**

[0070] 0.01 g의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)가 1 g의 물에 녹아있는 용액을 준비하고, 0.45 ㎛ 크기의 멤브레인필터를 통해 여과하고, 수집된 여과 용액에 10 mg의 LiCl을 첨가하여 충분히 혼합하였다. Poly(styrenesulfonate)의 분자량은 400,000 g/mol이다.

[0072] **실시예 2-2. 이온 열전 물질 제조**

[0073] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 NaCl을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0075] **실시예 2-3. 이온 열전 물질 제조**

[0076] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 15 mg의 KCl을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0078] **실시예 2-4. 이온 열전 물질 제조**

[0079] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 $MgCl_2$을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0081] **실시예 2-5. 이온 열전 물질 제조**

[0082] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 $FeCl_2$을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여이온 열전 물질 제조 하였다.

[0084] **실시예 2-6. 이온 열전 물질 제조**

[0085] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 $NiCl_2$을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0087] **실시예 2-7. 이온 열전 물질 제조**

[0088] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 $CuSO_4$을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동

일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0090] **실시예 2-8. 이온 열전 물질 제조**

[0091] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 $Cu(Tos)_2$을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0093] **실시예 2-9. 이온 열전 물질 제조**

[0094] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 CuCl을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0096] **실시예 2-10. 이온 열전 물질 제조**

[0097] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 $ZnCl_2$을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0099] **실시예 2-11. 이온 열전 물질 제조**

[0100] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 Ag_2SO_4을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0102] **실시예 2-12. 이온 열전 물질 제조**

[0103] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 $IrCl_3$을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0105] **실시예 2-13. 이온 열전 물질 제조**

[0106] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 H_2PtCl_6을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0108] **실시예 2-14. 이온 열전 물질 제조**

[0109] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 $AuCl_3$을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0111] **실시예 2-15. 이온 열전 물질 제조**

[0112] 상기 실시예 2-1에서 10 mg의 LiCl 대신 10 mg의 $HgCl_2$을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0114] **실시예 3-1. 이온 열전 물질 제조**

[0115] 0.01 g의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)가 1 g의 물에 녹아있는 용액을 준비하고, 0.45 ㎛ 크기의 멤브레인필터를 통해 여과하고, 수집된 여과 용액에 10 mg의 tetrabutylammonium

hexafluorophosphate을 첨가하여 충분히 혼합하였다. Poly(styrenesulfonate)의 분자량은 400,000 g/mol이다.

[0117] **실시예 3-2. 이온 열전 물질 제조**

[0118] 상기 실시예 3-1에서 10 mg의 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 대신 10 mg의 1-butyl-3-methylimidazolium tosylate를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0120] **실시예 3-3. 이온 열전 물질 제조**

[0121] 상기 실시예 3-1에서 10 mg의 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 대신 200 mg의 Nafion® D-520 dispersion, 5% w/w in water를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0123] **실시예 3-4. 이온 열전 물질 제조**

[0124] 상기 실시예 3-1에서 10 mg의 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 대신 10 mg의 polyethylenimine, ethylenediamine branched (Mw ~800)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0126] **실시예 3-5. 이온 열전 물질 제조**

[0127] 상기 실시예 3-1에서 10 mg의 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 대신 1 mg의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0129] **실시예 3-6. 이온 열전 물질 제조**

[0130] 상기 실시예 3-1에서 10 mg의 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 대신 2.5 mg의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0132] **실시예 3-7. 이온 열전 물질 제조**

[0133] 상기 실시예 3-1에서 10 mg의 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 대신 4.5 mg의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0135] **실시예 3-8. 이온 열전 물질 제조**

[0136] 상기 실시예 3-1에서 10 mg의 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 대신 7 mg의 분자량 400,000g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0138] **실시예 3-9. 이온 열전 물질 제조**

[0139] 상기 실시예 3-1에서 10 mg의 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 대신 4.5 mg의 분자량 75,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1에서와 동일한 방법으로 실시하여

이온 열전 물질 제조 하였다.

[0141] **실시예 3-10. 이온 열전 물질 제조**

[0142] 0.01 g의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)가 1 g의 물에 녹아있는 용액을 준비하고, 0.45 ㎛ 크기의 멤브레인필터를 통해 여과하고, 수집된 여과 용액에 10 mg의 NaCl과 0.1 mg의 chemical Vapor Deposition (CVD) Method로 제조된 carbon nanotube, double-walled 50-80% carbon basis, O.D. × I.D. × L 5 nm × 1.3-2.0 nm × 50 μm, 50-80% carbon basis(Aldrich, 637351)를 첨가하고, 혼타입 초음파장치로 50 W에서 30분간 충분히 혼합하였다. Poly(styrenesulfonate)의 분자량은 400,000 g/mol이다.

[0144] **실시예 4-1. 이온 열전 물질 제조**

[0145] 평균 분자량이 89,000-98,000인 0.01g의 poly(vinyl alcohol), 99+% hydrolyzed이 1 g의 물에 녹아있는 용액을 준비하고, 0.45 ㎛ 크기의 멤브레인필터를 통해 여과하고, 수집된 여과 용액에 10 mg의 NaCl을 첨가하고 충분히 혼합하였다.

[0147] **실시예 4-2. 이온 열전 물질 제조**

[0148] 상기 실시예 4-1에서 10 mg의 NaCl 대신 10 mg의 NaOH를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0150] **실시예 5-1. 이온 열전 물질 제조**

[0151] 0.01g의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)가 1g의 물에 녹아있는 용액을 준비하고, 0.45 ㎛ 크기의 멤브레인필터를 통해 여과하고, 수집된 여과 용액에 2.5 mg의 $CuCl_2$을 첨가하여 충분히 혼합하였다. Poly(styrenesulfonate)의 분자량은 400,000 g/mol이다.

[0153] **실시예 5-2. 이온 열전 물질 제조**

[0154] 상기 실시예 5-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 5 mg의 $CuCl_2$를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 5-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0156] **실시예 5-3. 이온 열전 물질 제조**

[0157] 상기 실시예 5-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 10 mg의 $CuCl_2$를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 5-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0159] **실시예 5-4. 이온 열전 물질 제조**

[0160] 상기 실시예 5-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 20 mg의 $CuCl_2$를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 5-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0162] **실시예 5-5. 이온 열전 물질 제조**

[0163] 상기 실시예 5-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 2.5 mg의 $CoCl_2$를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 5-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0165] **실시예 5-6. 이온 열전 물질 제조**

[0166] 상기 실시예 5-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 5 mg의 $CoCl_2$를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 5-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0168] **실시예 5-7. 이온 열전 물질 제조**

[0169] 상기 실시예 5-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 10 mg의 $CoCl_2$를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 5-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0171] **실시예 5-8. 이온 열전 물질 제조**

[0172] 상기 실시예 5-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 20 mg의 $CoBr_2 \cdot 2H_2O$ 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 5-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0174] **실시예 6-1. 이온 열전 물질 제조**

[0175] 0.01 g의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)가 1 g의 물에 녹아있는 용액을 준비하고, 0.45 ㎛ 크기의 멤브레인필터를 통해 여과하고, 수집된 여과 용액에 2.5 mg의 $CuCl_2$와 0.1 mg의 chemical Vapor Deposition (CVD) Method로 제조된 carbon nanotube, double-walled 50-80% carbon basis, O.D. × I.D. × L 5 nm × 1.3-2.0 nm × 50 μm, 50-80% carbon basis(Aldrich, 637351)를 첨가하고, 혼타입 초음파장치로 50 W에서 30분간 충분히 혼합하였다. Poly(styrenesulfonate)의 분자량은 400,000 g/mol이다.

[0177] **실시예 6-2. 이온 열전 물질 제조**

[0178] 상기 실시예 6-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 5 mg의 $CuCl_2$를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0180] **실시예 6-3. 이온 열전 물질 제조**

[0181] 상기 실시예 6-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 10 mg의 $CuCl_2$를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0183] **실시예 6-4. 이온 열전 물질 제조**

[0184] 상기 6-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 5 mg의 $CuBr_2$와 2.5 mg의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0186] **실시예 6-5. 이온 열전 물질 제조**

[0187] 상기 6-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 2.5 mg의 $CuCl_2$와 2.5 mg의 $CuBr_2$와 1 mg의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0189] **실시예 6-6. 이온 열전 물질 제조**

[0190] 상기 6-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 2.5 mg의 $CuCl_2$와 2.5 mg의 $CoCl_2$와 1 mg의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0192] **실시예 6-7. 이온 열전 물질 제조**

[0193] 상기 6-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 10 mg의 $IrCl_3$를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0195] **실시예 6-8. 이온 열전 물질 제조**

[0196] 상기 실시예 6-3에서 0.1 mg의 carbon nanotube 대신 1 mg의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-3에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0198] **실시예 6-9. 이온 열전 물질 제조**

[0199] 상기 실시예 6-3에서 0.1 mg의 carbon nanotube 대신 2.5 mg의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-3에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0201] **실시예 6-10. 이온 열전 물질 제조**

[0202] 상기 실시예 6-3에서 0.1 mg의 carbon nanotube 대신 4.5 mg의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-3에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0204] **실시예 6-11. 이온 열전 물질 제조**

[0205] 상기 6-1에서 2.5 mg의 $CuCl_2$대신 10 mg의 $CuCl_2$와 0.01 g의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)대신 0.01 g의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 6-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 이온 열전 물질 제조 하였다.

[0207] **비교예 1. 이온 열전 물질 제조**

[0208] 0.01 g의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)가 1 g의 물에 녹아있는 용액을 준비하고, 0.45 ㎛ 크기의 멤브레인필터를 통해 여과하여 용액을 제조하였다. Poly(styrenesulfonate)의 분자량은 400,000 g/mol이다. 산, 염기 또는 금속염 등은 첨가하지 않았다.

[0210] **비교예 2. 이온 열전 물질 제조**

[0211] 0.01 g의 분자량 400,000 g/mol의 poly(4-styrenesulfonic acid)가 1 g의 물에 녹아있는 용액을 준비하고, 0.45 ㎛ 크기의 멤브레인필터를 통해 여과하여 용액을 제조하였다. 산, 염기 또는 금속염 등은 추가로 첨가하지 않았다.

[0213] **이온 열전 소자 제작**

[0214] 상기 실시예 1-1 내지 6-6 및 비교예 1 내지 2에 따른 이온 열전 물질을 이용하여 이온 열전 소자를 제작하였다.

[0215] 0.5 mm 두께의 polyethylene terephthalate(PET) 기판 또는 1 mm 두께의 슬라이드 유리를 IPA와 증류수에 각각 담구어 30 분 동안 초음파 세척을 진행하고 60℃ 오븐에서 30 분 동안 건조시킨다. 기판 위에 스테인리스 스틸 마스크를 덮고 초고진공($1x10^{-6}$ bar)조건에서 길이 2 cm, 폭 2 mm, 두께 100±1 nm, 간격 4 mm 금 전극을 두 가닥씩을 증착하였다. 상기 실시예 1-1 내지 6-6 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 이온 열전 물질을 1 내지 1000 μL 전극을 이어 사이에 떨어뜨리거나 분사하여 0.7 × 0.7 cm^2의 면적에 코팅하고, 아르곤이 차있는 데시케이터 안에서 1시간 동안 건조시켜 이온 열전 소자를 제작하였다.

[0217] **실시예 7. 이온 열전 모듈의 제작**

[0218] 이온 열전 모듈(모듈 형태의 이온 열전 소자)는 상기 이온 열전 소자 제작 부분에서 서술한 금을 증착하는 단계에 여러 가닥이 번갈아가며 위치하도록 증착한 다음, 상기 실시예의 이온 열전 물질을 번갈아가며 금전극을 이어 사이에 떨어뜨리거나 분산하여 코팅하고, 아르곤이 차있는 데시케이터 안에서 1시간 동안 건조시켜 p나 n형의 이온 열전 모듈을 제작하였다. 상기 이온 열전 물질의 두께는 1 내지 100 μm이다.

[0219] 하기 표 1에 상기 실시예 7에 따른 이온 열전 모듈의 구성을 기재하였다.

표 1

[0220]

이온 열전 소자	P형 leg	N형 leg	각 Leg의 수
실시예7-1	실시예 3-7	-	2
실시예7-2	실시예 2-12	-	3
실시예7-3	실시예 2-13	-	5
실시예7-4	실시예 2-14	-	10
실시예7-5	실시예 3-7	-	20
실시예7-6	실시예 3-7	실시예 5-3	1
실시예7-7	실시예 2-12	실시예 5-7	3
실시예7-8	실시예 2-12	실시예 5-3	5
실시예7-9	실시예 3-7	실시예 5-7	10
실시예7-10	실시예 3-7	실시예 5-3	20

[0222] **시험예 1. 이온 열전 소자 및 이온 열전 모듈의 열전 특성 평가**

[0223] 본 발명에 따른 이온 열전 소자의 성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0224] 상기 실시예 1-1 내지 6-6에서 제조된 이온 열전 소자에 대해 이온 전도도, 제벡 상수 및 열 전도도를 25 ℃에서 측정하였다.

[0225] 이온 전도도는 impedance analyzer를 사용하여 two-point probe 방법으로 측정하였다. 0.1 V 교류전압을 양 전극에 가할 때의 주파수는 1 MHz 내지 0.1 Hz였고, impedance(Z) 값을 사용해 이온 전도도를 계산하였다.

[0226] 제벡 상수는 Keithley 2400 Multimeter로 전류를 가하여 4 mm 간격으로 떨어져있는 두 개의 Peltier 소자 위의 온도차를 조절하였고, 그 위에 샘플을 올려놓고 전극에 직접 T타입 열전대를 연결하여 Agilent 34410A Multimeter와 Agilent 34970A 장비로 각 열전대의 온도와 전압신호를 읽어 샘플의 온도차와 생성 전압을 측정하여 제벡 상수를 계산하였다.

[0227] 열 전도도는 $\kappa = C_p \alpha \rho$ 식으로부터 계산하였다. Cp는 열용량, α는 열확산도, ρ는 샘플 밀도이다. 열용량은 질소분위기 하에 differential scanning calorimetry (DSC, 200 F3 Maia, NETZSCH) 가열속도 10 ℃ min^{-1}으로 측정하였다. 열확산도는 25 ℃의 장비 내에서 laser flash analysis (LFA) 방법으로 LFA457, NETZCH 장비로 측정하였다.

[0228] 열전 성능 지수(ZT)는 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$으로 계산하였다. S는 열전 물질의 제벡 상수(V/K)를 나타내고, σ는 열전 물질의 이온 전도도(S/m)를 나타내며, κ는 열전 물질의 열 전도도(W/m·K)이다.

[0229] 커패시턴스는 potentiostat 장비로 -0.8 내지 +0.8V의 범위에서 10 mV/s의 scan rate로 cyclic voltammogram을 측정하여 계산하였다.

[0230] 안정성 테스트는 동일한 상대습도와 온도 조건에서, 날마다 5 K의 온도차를 유지시켰을 때, 제벡 상수가 최대값의 80%이상을 유지할 수 있는 날짜를 측정했다.

표 2

[0231]

이온 열전 물질	상대습도 (%)	이온전도도 (S/m)	제벡 상수 (mV/K)	출력인자 (mW/mK^{-2})	열전도도 (W/m·K)	열전 성능 지수 (ZT)	부피당 커패시턴스 ($mF\ cm^{-3}$)	안정성 (일)
실시예 1-1	50	3.9	3.6	0.050	0.51	0.030	25	90<
실시예 1-2	50	4.8	6.4	0.20	0.5	0.12	27	90<
실시예 1-3	50	5.4	7.1	0.27	0.49	0.17	30	90<
실시예 2-1	50	0.86	4.7	0.019	0.48	0.012	22	90<
실시예 2-2	50	0.92	5.3	0.026	0.47	0.016	30	90<
실시예 2-3	50	0.91	5.4	0.027	0.47	0.017	31	90<
실시예 2-4	50	0.34	1.1	4.1E-04	0.5	2.5E-04	22	90<
실시예 2-5	50	0.55	2.4	3.2E-03	0.52	0.002	24	90<
실시예 2-6	50	0.94	4.6	0.020	0.52	0.011	26	90<
실시예 2-7	50	0.74	3.9	0.011	0.5	0.007	30	90<
실시예 2-8	50	0.5	0.11	6.1E-06	0.5	3.6E-06	31	90<
실시예 2-9	50	1.2	6.8	0.055	0.5	0.033	30	90<
실시예 2-10	50	0.31	1.1	3.8E-04	0.52	2.1E-04	27	90<
실시예 2-11	50	0.83	3.3	9.0E-03	0.51	0.005	24	90<
실시예 2-12	30	2.1	9.5	0.19	0.51	0.11	28	90<
	50	14.4	13.2	2.5	0.51	1.5	41	90<
	60	14.6	14.1	2.9			51	90<
	70	15.1	15	3.4			63	90<
실시예 2-13	50	14.2	12.9	2.4	0.5	1.4	37	90<
실시예 2-14	50	13.5	13	2.3	0.5	1.4	38	90<
실시예 2-15	50	0.12	0.1	1.2E-06	0.5	7.2E-07	20	90<
실시예 3-1	50	0.92	6.1	0.034			47	90<
	60	1.8	7.65	0.11	0.48	0.065	54	90<
	70	3.5	9.87	0.34			56	90<
	80	6.8	12	0.98			60	90<
	90	16.2	12.1	2.37			62	90<
실시예 3-2	50	0.77	0.02	3.1E-07	0.53	1.7E-07	42	90<

실시예 3-3	50	0.86	5.5	2.6E-02	0.49	0.016	26	90<
실시예 3-4	50	0.65	0.25	4.1E-05	0.45	2.7E-05	20	90<
실시예 3-5	10	0.02	0.2	8.0E-07			5	90<
	20	0.06	0.42	1.1E-05			11	90<
	30	0.18	1.55	4.3E-04			18	90<
	40	0.39	3.32	4.3E-03			23	90<
	50	0.89	5.89	0.031			36	90<
	60	1.88	8.43	0.13	0.12	0.33	41	90<
	70	3.66	11.1	0.45			43	90<
	80	8.4	12.9	1.4			46	90<
	90	18.9	13.1	3.2			48	90<
실시예 3-6	50	1.98	9.62	0.18			30	90<
	60	2.85	11.1	0.35	0.11	0.95	33	90<
	70	6.57	13.7	1.2			34	90<
	80	13.2	14.9	2.9			36	90<
	90	29.3	15.1	6.7			38	90<
실시예 3-7	50	1.91	10.4	0.21			30	90<
	60	2.52	12.3	0.38	0.11	1.0	34	90<
	70	6.37	14.2	1.3			36	90<
	80	12.2	16	3.1			38	90<
	90	29.1	16.2	7.6			40	90<
실시예 3-8	50	2.57	10.4	0.28			14	90<
	60	2.94	11.9	0.42	0.11	1.1	15	90<
	70	9.22	14.1	1.8			16	90<
	80	20.1	15.9	5.1			18	45
	90	36.6	16.1	9.5			28	30
실시예 3-9	50	2.07	9.8	0.20	0.51	0.12	30	90<
	60	2.77	11.9	0.39			32	90<
	70	6.83	13.7	1.3			33	45
	80	12.8	15.4	3.0			35	35
	90	30	15.5	7.2			37	30
실시예 3-10	50	1.1	5.6	0.034	0.63	0.016	60	90<
실시예 4-1	50	1.3	6.3	0.052	0.59	0.026	33	90<
실시예 4-2	50	1	5.7	0.032	0.59	0.016	31	90<
실시예 5-1	50	0.25	-0.92	2.1E-04	0.20	3.2E-04	36	90<
	60	0.67	-2	0.003			38	90<
	70	1.66	-4.9	0.040			42	90<
	80	3.89	-5.5	0.12			45	90<
실시예 5-2	50	0.31	-4.1	0.005	0.22	0.007	38	90<
	60	0.63	-7.2	0.033			39	90<
	70	1.55	-8.4	0.11			44	90<
	80	4.07	-9.7	0.38			47	90<
실시예 5-3	50	0.85	-10	0.085	0.24	0.106	40	90<
	60	1.37	-10.2	0.14	0.26	0.164	43	90<
	70	2.60	-14	0.51			46	90<
	80	5.26	-18.2	1.74	0.34	1.54	50	90<
실시예 5-4	50	15.7	-8.3	1.1	0.39	0.83	30	90<

	60	26.5	-8.5	1.9			32	90<
	70	34.0	-10.3	3.6			33	90<
	80	43.0	-11.2	5.4			34	90<
실시예 5-5	60	0.25	-3.8	0.004	0.5	0.002	35	90<
실시예 5-6	60	0.29	-6.3	0.012	0.48	0.007	37	90<
실시예 5-7	60	1.44	-8.1	0.094	0.46	0.061	39	90<
실시예 5-8	60	13.2	-9.5	1.2	0.43	0.83	33	90<
실시예 6-1	60	0.67	-2.1	0.0029547	0.52	0.002	43	90<
실시예 6-2	60	0.78	-7.2	0.0404352	0.48	0.025	48	90<
실시예 6-3	60	1.62	-10.9	0.1924722	0.46	0.12	55	90<
실시예 6-4	60	0.46	-1.7	0.0013	0.47	8.5E-04	40	90<
실시예 6-5	60	0.55	-1.9	0.0020	0.46	0.0013	40	90<
실시예 6-6	60	0.40	-4.8	0.0092	0.49	0.0056	37	90<
실시예 6-7	60	15.1	13.8	2.88	0.53	1.63	50	90<
실시예 6-8	60	0.8	-0.49	1.9E-04	0.48	1.2E-04	33	90<
실시예 6-9	60	0.92	-1.1	0.0011	0.46	7.3E-04	35	90<
실시예 6-10	60	1.2	-2.6	0.0081	0.44	0.0055	39	90<
실시예 6-11	60	2.1	-12.0	0.30	0.31	0.29	44	90<
비교예 1	50	0.27	0.044	5.2E-07			50	90<
	60	0.56	0.05	1.4E-06	0.5	8.3E-07	70	90<
	70	1.28	0.061	4.8E-06			120	90<
	80	3.42	0.065	1.4E-05			200	90<
	90	7.79	0.074	4.3E-05			240	90<
비교예 2	50	0.47	0.55	1.42E-04	0.51	8.3E-05	60	90<

[0233] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 산, 염기, 금속염 또는 이온성 액체를 첨가하지 않은 비교예 1과 실시예 3-2를 제외한 모든 실시예에서 동일한 습도조건일 때 높은 출력인자와 열전성능지수를 보였다. 이온성 고분자 내에 이동할 수 있는 이온들이 많아짐에 따라 온도 구배에 의해 전위차 생겨서 전류가 발생하는 제벡 효과와 이온전도도가 높아지고 그에 따른 열전성능이 증가하였다. 습도가 증가함에 따라 이온성 고분자 내에 이동할 수 있는 이온들이 활발하게 온도 구배에 의해 이동하여 열전 성능이 증가하는 경향을 보였다.

[0234] 실시예 1-1부터 실시예 4-2까지 이온성 고분자 내의 이온 농도를 증가시켜 이온확산계수가 큰 양이온이 주로 이온성 고분자 내에서 온도 구배에 의해 이동하여 양의 제벡 상수를 얻었다.

[0235] 실시예 1-1부터 실시예 1-3까지 산이 첨가되었을 때 이온성 고분자 내에 이동할 수 있는 수소이온이 증가하여 비교예 1보다 열전 성능이 증가하였다.

[0236] 실시예 2-1부터 실시예 2-15까지 양이온으로 알칼리금속 이온, 알칼리토금속 이온, 전이금속 이온, 전이후금속 이온, 란타넘족 이온에 음이온으로 이루어진 금속염이 첨가되었을 때 이온성 고분자 내에 이동할 수 있는 금속 이온이 증가하여 비교예 1보다 열전 성능이 증가하였다. 이온확산계수가 큰 금속일수록 큰 이온전도도와 열전상수를 가지는 경향을 보였으며 이에 따라 열전 성능이 증가하였다. 실시예 2-1부터 실시예 2-3까지 알칼리금속

이온에서 Li^+, Na^+, K^+로 갈수록 이온확산계수가 증가하므로 이에 따라 열전 성능이 증가하였다. 실시예 2-8부터 실시예 2-10까지 Tos^-, SO_4^{2-}, Cl^-로 갈수록 이온확산계수가 증가하므로 이에 따라 열전 성능이 증가하였다. 실시예 2-6, 9, 11~14에서 Ag^+, Ni^{2+}, Pt^{4+}, Au^{3+}, Ir^{3+}로 갈수록 이온확산계수가 증가하므로 이에 따라 열전 성능이 증가하였고, 실시예 2-4, 5, 10, 15와 같이 용해도가 낮은 금속염은 다른 실시예에 비해 상대적으로 낮은 열전 성능을 보였다.

[0237] 실시예 3-1 및 3-3 내지 3-9는 이온성 액체나 이온성 고분자가 첨가되었을 때 이온성 고분자 내에 이동할 수 있는 이온이 증가하여 비교예 1보다 열전 성능이 증가하였다. 실시예 3-2에서 Tos^-의 이온확산계수 다른 이온에 비해 상대적으로 낮아 이온전도도는 증가하였지만 열전 성능은 감소되었다. 실시예 3-5부터 3-8까지 이온성 고분자가 점점 추가됨에 따라 이온성 고분자 내에 이동할 수 있는 수소이온이 증가하여 출력인자와 열전성능지수가 높아졌다. 실시예 3-9에서 상대적으로 작은 분자량의 이온성 고분자를 추가하였을 때 농도가 낮을 때는 안정성을 보여주였다. 실시예 3-10에서 탄소계 무기 재료를 첨가하여 이온 열전 물질 내의 전도도를 향상시키고 이온 열전 물질과 탄소계 무기 재료의 경계면에서 캐리어 필터링 효과를 유발하여 실시예 2-2보다 높은 출력인자를 보였다.

[0238] 실시예 4-1에서 poly(vinyl alcohol), 99+% hydrolyzed을 사용하여 높은 수소이온 농도를 이용하여 실시예 2-2보다 높은 출력인자와 열전성능지수를 보였다. 실시예 4-2에서 음이온으로 이온확산계수가 큰 OH^-를 사용하여 높은 출력인자와 열전성능지수를 보였다.

[0239] 실시예 5-1부터 실시예 6-6까지 금속염으로 Cu^{2+}와 Co^{2+}를 사용하여 이온성 고분자와의 이온크로스링킹을 통한 뭉침현상을 유도하여 음이온이 자유로운 이온성 고분자를 제조하였고 음이온이 주로 이온성 고분자 내에서 온도구배에 의해 이동하여 음의 제벡 상수를 얻었다.

[0240] 실시예 5-1부터 실시예 5-4까지 금속염 Cu^{2+}의 농도를 증가시킴에 따라 이온성 고분자 내에 이동할 수 있는 클로라이드이온이 증가하여 열전 성능이 증가하였다. 실시예 5-5부터 실시예 5-8까지 금속염 Co^{2+}의 농도를 증가시킴에 따라 이온성 고분자 내에 이동할 수 있는 클로라이드이온이 증가하여 열전 성능이 증가하였다.

[0241] 실시예 6-1부터 실시예 6-7까지 및 실시예 6-11에 탄소계 무기 재료를 첨가하여 탄소계 무기 재료를 첨가하여 표면적이 증가되고 이온 열전 물질 내의 전도도를 향상시키며 이온 열전 물질과 탄소계 무기 재료의 경계면에서 캐리어 필터링 효과를 유발하여 실시예 5-1부터 실시예 5-3까지 보다 높은 출력인자를 보였다.

[0242] 실시예 6-8부터 실시예 6-10까지 이온성 고분자를 더 첨가하여 이온채널형성 을 높여 비교예 1보다 열전 성능이 증가하였다.

[0244] 또한, 상기 실시예 7에 따른 이온 열전 모듈의 열전 전압을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다. 하기 표 3의 열전 전압은 온도 25 ℃와 상대습도 80% 조건에서 5 K의 온도차를 유지시켰을 때 측정되었다.

표 3

[0245]

예	P형 leg	N형 leg	각 Leg의 수	열전 전압(V)
실시예 7-1	실시예 3-7	-	2	0.16
실시예 7-2	실시예 2-12	-	3	0.23
실시예 7-3	실시예 2-13	-	5	0.37
실시예 7-4	실시예 2-14	-	10	0.75
실시예 7-5	실시예 3-7	-	20	1.58
실시예 7-6	실시예 3-7	실시예 5-3	1	0.14
실시예 7-7	실시예 2-12	실시예 5-7	3	0.25
실시예 7-8	실시예 2-12	실시예 5-3	5	0.36
실시예 7-9	실시예 3-7	실시예 5-7	10	1.21
실시예 7-10	실시예 3-7	실시예 5-3	20	2.7

[0246] 상기 표 3에서 나타낸 바와 같이, 실시예 7-1부터 실시예 7-5까지 P형 이온성 고분자를 사용한 이온 열전 모듈

에서 열전 전압은 이온성 고분자의 제벡 상수 값에 비례하여 커졌고, leg가 증가할수록 그에 배수로 증가하였다. 실시예 7-6부터 실시예 7-10까지 P형 이온성 고분자와 N형 이온성 고분자를 각각 leg로 직렬 연결한 이온 열전 모듈에서 열전 전압은 P형 이온성 고분자와 N형 이온성 고분자의 제벡 상수 값의 합에 비례하여 커졌고, leg가 증가할수록 그에 배수로 증가하였다.

[0248] **실시예 8. 이온전도 향상과 안정성을 높이기 위한 수분 흡수층 및 수분 함유층을 포함하는 이온 열전 소자 제작**

[0249] 본 발명에 따른 이온전도 향상과 안정성을 높이기 위한 수분 흡수층과 수분 함유층을 포함하는 이온 열전 소자의 성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

[0250] 0.5 mm 두께의 polyethylene terephthalate(PET) 기판 또는 1 mm 두께의 슬라이드 유리를 IPA와 증류수에 각각 담구어 30분 동안 초음파 세척을 진행하고 60도 오븐에서 30분 동안 건조시킨다. 기판 위에 스테인리스 스틸 마스크를 덮고 초고진공(1x10-6bar)조건에서 길이 2 cm, 폭 2 mm, 두께 100±1 nm, 간격 4 mm 금 전극을 두 가닥씩을 증착하였다. 상기 실시예 3-7에서 제조된 이온 열전 물질 100 μL를 전극을 이어 사이에 떨어뜨리거나 분사하여 0.7 × 0.7 cm^2의 면적에 코팅하고, 아르곤이 차있는 데시케이터 안에서 1시간 동안 건조시켜 p형의 이온 열전 소자를 제작하였다. 이온 열전 물질의 주변을 0.6 mm 두께, 1.8 × 1.5 cm^2면적, 1 mm폭의 폴리이미드 테이프로 간격을 만들고 1.0 mm 두께의 하이드로겔 층으로 덮고 그 위에 0.5 mm 두께의 MOF-801 펠렛으로 덮었다.

[0251] 하기 표 4의 열전 전압은 온도 25 ℃와 외부 상대습도 50% 조건에서 온도차를 유지시켰을 때 측정되었다.

표 4

[0252]

온도차(K)	열전 전압(mV)	외부 상대 습도(%)	안정성 (일)
1	16.2	52±2	90<
2	32.3	51±2	90<
3	48.3	52±2	90<
5	82.1	51±2	90<
7	112	51±2	90<

[0253] 상기 표 4에서 나타난 바와 같이, 수분 흡수층 및 수분 함유층을 포함하는 이온 열전 소자는 온도차에 관계없이 90 일 이상의 장기간 동안 안정성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0255] **실시예 9. 유연소자를 위한 탄소계 무기 재료 또는 금속나노와이어 전극을 포함하는 이온 열전 소자 제작**

[0256] 본 발명에 따른 유연소자로의 응용성을 확대하기 위한 탄소계 무기 재료나 금속나노와이어 전극을 포함하는 이온 열전 소자의 성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과는 하기 표 5에 나타내었다.

[0257] 0.5 mm 두께의 polyethylene terephthalate(PET) 기판 또는 1 mm 두께의 슬라이드 유리를 IPA와 증류수에 각각 담구어 30분 동안 초음파 세척을 진행하고 60도 오븐에서 30분 동안 건조시킨다. 기판 위에 스테인리스 스틸 마스크를 덮고 초고진공(1x10^{-6} bar)조건에서 길이 2 cm, 폭 2 mm, 두께 100±1 nm, 간격 4 mm 금 전극을 두 가닥씩을 증착하였다. 10 mg의 chemical Vapor Deposition (CVD) Method로 제조된 carbon nanotube, double-walled 50-80% carbon basis, O.D. × I.D. × L 5 nm × 1.3-2.0 nm × 50 μm, 50-80% carbon basis(Aldrich, 637351)를 10 g의 증류수에 첨가하고, 혼타입 초음파장치로 50 W에서 30분간 충분히 분산시켜, 분산액 200 μL를 상기에서 증착된 금 전극 위에 올려 80 ℃ 열판에서 건조시켰다. 상기 실시예에서 제조된 이온 열전 물질 100 μL를 CNT/Au 전극을 이어 사이에 떨어뜨리거나 분사하여 0.7 × 0.7 cm^2의 면적에 코팅하고, 아르곤이 차있는 데시케이터 안에서 1시간 동안 건조시켜 n형의 이온 열전 소자를 제작하였다.

[0258] 0.5 mm 두께의 polyethylene terephthalate(PET) 기판 또는 1 mm 두께의 슬라이드 유리를 IPA와 증류수에 각각 담구어 30분 동안 초음파 세척을 진행하고 60도 오븐에서 30분 동안 건조시킨다. 기판 위에 20 mL/cm^2의 농도로 0.5 wt%의 은나노와이어 용액을 떨어뜨리고 60도 열판에서 건조시켰다. 상기 실시예에서 제조된 이온 열전 물질

100 μL를 은나노와이어 전극을 이어 사이에 떨어뜨리거나 분사하여 0.7 × 0.7 cm^2의 면적에 코팅하고, 아르곤이 차있는 데시케이터 안에서 1시간 동안 건조시켜 p형의 이온 열전 소자를 제작하였다.

[0259] 하기 표 5의 열전 전압은 온도 25 ℃와 외부 상대습도 50% 조건에서 온도차를 유지시켰을 때 측정되었다.

표 5

[0260]

이온 열전 물질	상대습도(%)	제백 상수(mV/K)	부피당 커패시턴스 ($F\ cm^{-3}$)	안정성(일)
실시예 2-12	50	13	7.3	90<
실시예 2-13	50	12.6	6.6	90<
실시예 2-14	50	12.8	6.8	90<
실시예 3-5	50	5.6	6.5	90<
	80	12.6	8.2	90<
실시예 3-7	50	10.1	5.3	90<
	90	15.8	7.1	90<
실시예 3-10	50	5.4	10.5	90<
실시예 4-1	50	6.1	5.9	90<
실시예 4-2	50	5.4	5.6	90<
실시예 5-1	50	-0.75	6.6	90<
	80	-5.2	8.0	90<
실시예 5-2	50	-3.8	6.7	90<
	80	-9.7	8.3	90<
실시예 5-3	50	-9.8	7.1	90<
	80	-11.2	9	90<
비교예1	50	0.03	0.8	90<
	80	0.05	3.3	90<
	90	0.06	3.7	90<
비교예2	50	0.5	1.1	90<

[0261] 상기 표 5에서 나타난 바와 같이, 탄소계 무기 재료 또는 금속나노와이어 전극을 포함하는 이온 열전 소자는 동일한 상대습도 조건과 금속 전극만의 이온 열전 소자와 비교하였을 때 본래의 제벡 상수 값과 안정성을 보이면서 부피당 커패시턴스는 증가하여 높은 전하량 충전 능력을 가져 열전 에너지 수확과 동시에 저장이 가능 것을 확인할 수 있었다.

[0263] 따라서, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 이온 열전 물질은 높은 전기 전도도와 높은 제백 상수를 가져, 높은 출력인자, 높은 열전 성능 지수 및 고효율의 에너지 변환 효율을 가진다. 또한, 전하량 충전 능력을 가져 에너지 수확과 동시에 저장이 가능하여 열전 소자에 이용할 수 있으며, 고체 전해 콘덴서, 유기 EL 소자, 유기 태양전지, 유기 트랜지스터, 터치 패널, 전지 등의 다양한 전자 디바이스 또는 열전 발전 소자 등에 적용될 수 있다.

[0265] 이상, 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.