

고효율 경사기능성 열전변환재료

박헌종*, 고광철*
한양대학교*

High efficiency functionally graded thermoelectric materials

Hyun-Jong Park*, Kwang-Cheol Ko*
Hanyang University*

Abstract - 에너지 문제가 국제적인 이슈로 떠오르고 있는 가운데 열 에너지와 전기에너지 사이의 에너지 변환 현상, 즉 열전효과를 이용한 열전발전은 최근 여러 국가에서 연구가 활발히 진행 중이다. 경사기능성 재료(FGM)란 기존의 물질들에 경사적인 특성 변화를 주어 새로운 물질로 탄생시킨 개념으로, 이 논문에서는 그동안 발표된 열전변환재료들의 열전변환특성을 이용하여 경사기능성재료를 구성하여 보았다. 또한 구성된 경사기능성재료와 단일재료를 이용하여 기본적인 열전발전회로에 적용시켜, 변환효율을 계산하여 보았다. 시뮬레이션 결과를 이용하여 경사기능성 열전변환재료와 단일 물질의 변환 효율을 비교하였으며, 경사기능성 열전변환재료가 단일 열전변환재료보다 뛰어난 성능을 갖고 있음을 유도하였다.

1. 서 론

고체 내에서 열에너지와 전기에너지의 에너지 변환현상을 열전효과라 하고, 열전효과를 가지고 있는 재료를 열전변환재료라 한다. 열전발전변환재료는 처음에는 우주산업, 군사산업 등 특정분야에서 에너지공급을 위해서 연구되어 왔으나, 최근 화석에너지 고갈 등 에너지 문제가 사회적으로 큰 문제로 대두되면서 해수 온도차나 태양열 등 자연계 에너지를 이용한 열전발전재료에 대한 관심이 증대되고 있다.

열전변환재료의 성능은 성능지수 Z로 평가할 수 있으며, Z는 Seebeck 계수, 비저항, 열전도도에 의해서 결정된다. 이렇게 결정된 Z의 값이 클수록 열전변환재료의 성능은 좋다. 지금까지의 열전변환재료 개발은 Bi, Pb, Te, Sb 등의 중금속 원소를 함유하는 반도체계 재료로 이루어져 왔으며, Bi₂Te₃, PbTe, SiGe 등이 그 예이다. 그러나 이러한 재료는 사용되는 온도범위가 제한적이며, 무차원 성능지수 ZT값이 1을 넘지 못하기 때문에 기존 재료의 성능 최적화 및 새로운 재료의 개발이 요구되고 있다[1]. 따라서 다원계 합금재료 개발이나 불순물 도핑에 의한 캐리어 농도 변화 등을 통해 성능지수의 개선이 요구된다. 한편 일반적인 균일 열전변환재료에서는 각각의 온도에 대한 적합한 캐리어 농도를 가지지 않는다. 따라서 온도 구배에 맞는 적절한 캐리어 농도 구배가 이루어진다면 기존의 열전재료보다 두 배 정도의 성능을 개선할 수 있을 것으로 예상된다.

FGM(Functional Gradient Material), 경사기능성재료라 함은 어떠한 물질에서 다른 물질로 점진적으로 변하게 하여 만든 물질로, 한 물질에서 다른 물질로 변할 때 갑작스러운 특성변화를 완화시켜서 각각의 물질의 특성이 하나의 물질에 구현될 수 있도록 한 것이다. 이러한 경사기능성재료의 연구는 1980년대부터 일본에서 우주선 연구에서부터 시작되어 현재 일본을 비롯한 미국 및 유럽 등 여러 나라에서 다양한 분야에 꾸준히 응용 및 연구되고 있다[2].

이 논문에서는 기존의 열전변환재료로 사용되고 있는 물질들의 열전변환특성을 기반으로 하여 가상의 경사기능성 열전변환재료를 구성하였다. 또한 컴퓨터 시뮬레이션을 통하여 경사기능성 열전변환재료와 일반 열전변환재료간의 열전변환 효율에 대해서 비교하였다.

2. 열전변환재료의 특성

2.1. 성능지수

서론에서 언급한 것처럼 열전변환재료의 성능은 성능지수 Z로 평가할 수 있다. 성능지수 Z는 아래 식과 같이 표현할 수 있다.

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \tag{1}$$

여기서 α 는 Seebeck 계수, ρ 는 비저항, κ 는 열전도도를 나타낸다. 성능지수 Z가 클수록 열전변환재료의 성능은 좋다. Seebeck 계수와 비저항에 관한 관계식은 아래와 같이 표현된다[3].

$$\alpha = \mp \frac{k}{e} (5/2 + s + \ln(\frac{2(2\pi m^* k T)^{3/2}}{h^3 n})) \tag{2}$$

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \tag{3}$$

(k : 볼츠만 상수, e : 전하량, m^* : 유효질량, h : 플랑크 상수, μ : 캐리어의 이동도, s : 산란 계수)

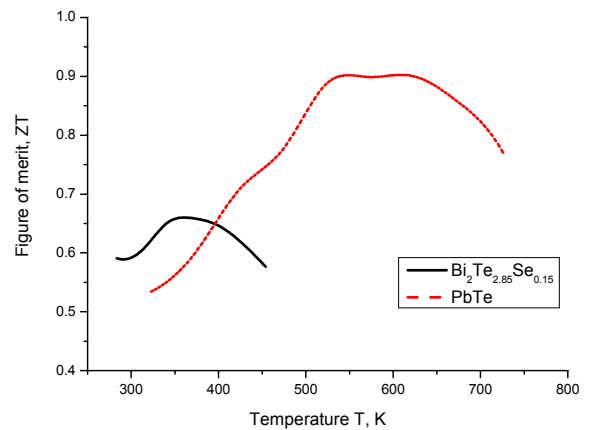
위의 식과 같이 Seebeck 계수와 비저항은 온도와 캐리어 농도에 의존하는 식으로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 하나의 변수 조정이 다른 변수에 영향을 끼치므로, 세 가지 변수를 모두 독립적으로 조절하여서 성능지수를 개선시키기란 매우 힘든 일이다. 이에 맞추어 최근 연구는 나노기술이나 그 밖의 다른 기술을 통해서 성능지수를 개선시키는 방향으로 진행되고 있으며, 이 논문에서는 이러한 방법 중의 하나로써 경사 기능성 재료를 이용하여 성능지수를 극대화하는 방향에 대해서 논하였다.

2.2. 재료의 열전변환특성

시뮬레이션을 위한 열전변환재료로써 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} (T=753K)[4]와 PbTe (9.104*10⁻³ mol% PbI₂ doping)[5]를 사용하였다. Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}는 상온 근처에서 가장 우수한 성능을 가진 열전변환재료로써 레이저 다이오드나 적외선 탐지기, 마이크로프로세서 칩에 사용되는 소규모 냉각기로서 이용되며 환경 친화적이고 높은 신뢰성을 갖고 있다. PbI₂가 도핑된 PbTe는 50-600℃의 온도범위에 적합한 n형 열전재료로써 널리 알려져 있다. PbTe는 녹는점이 높고, 화학적으로 안정되었으며 성능지수가 높은 특성을 갖는다.

각각의 물질에 대한 열전변환특성, 즉 Seebeck 계수, 비저항, 열전도도를 사용하여 계산된 ZT를 그림 1에 나타내었다.

그림 1을 보면 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}의 경우 300-450K 온도의 범위에서 ZT값이 높고, PbTe의 경우 500K 이상의 고온에서 ZT값이 높음을 알 수 있는데, 이를 이용하여 경사기능성재료를 구성할 경우, 고온부분에서는 PbTe를, 저온부분에는 Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}를 사용할 때, 성능지수를 극대화할 수 있음을 예측해 볼 수 있다. 또한 시뮬레이션을 통해서 이러한 예측에 대한 검증은 해보았다.



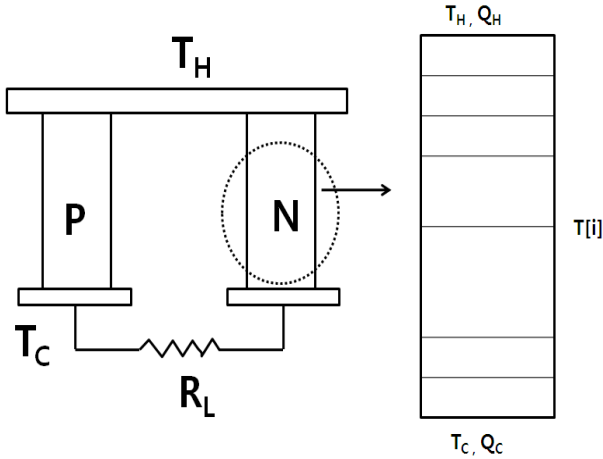
<그림 1> Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}와 PbTe 성능지수(ZT)

3. 열전변환효율의 계산

3.1 열전변환효율 해석 모델

열전변환재료의 변환효율을 계산하기 위해서 그림 2와 같이 단면적 A, 길이 L의 p형과 n형 반도체 상판에 Q_H 의 열을 가하는 기본적인 열전발전회로를 구상하였다[6].

본 논문에서 사용된 모델의 크기는 $L=3\text{cm}$, $A=1\text{cm}^2$ 로 하였으며, 그림 2의 오른쪽 그림처럼 n형 반도체를 N 등분하여 선형적으로 $T[i]$ 를 적용하였다. 또한 그림 1에서 확인할 수 있는 것처럼 온도에 따라 달라지는 성능지수를 N 등분한 각각의 층에 적용하였다. 본 논문에서는 p형 반도체는 배제한 채, n형 반도체에서만 변환효율을 계산하였다.



<그림 2> 열전발전회로

변환효율을 계산하기 위한 관계식들은 다음과 같다[3].

$$Q_H = \alpha T_H - \frac{1}{2} I^2 R + K \Delta T$$

$$Z = \alpha^2 / \rho / \kappa$$

$$P = I^2 R_L$$

$$I = V_{oc} / (R + R_L)$$

$$V_{oc} = \alpha \Delta T$$

$$R = \rho L / A$$

$$R_L = \sqrt{1 + ZT^*} R$$

$$K = \kappa A / L$$

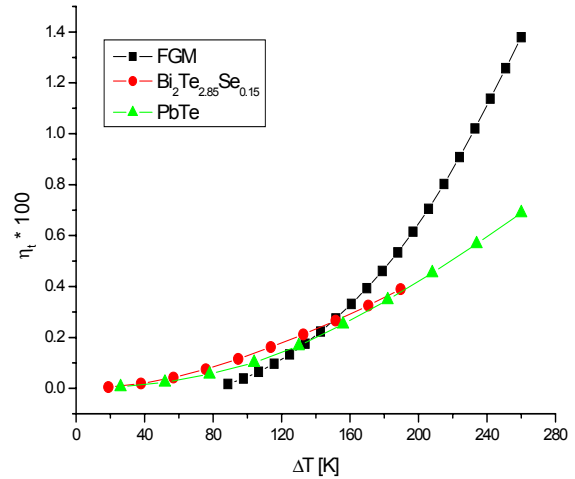
$$Q_H = P + Q_C$$

$$\eta_t = P / Q_H$$

(T_H : 고온부 온도, T_C : 저온부 온도, Q_H : 열전발전회로 상판에 가하는 열량, Q_C : 흡수 열량, V_{oc} : 개방회로 전압, I : 전류, R_L : 부하저항, P : 출력전력, η_t : 변환효율)

3.2 Simulation 결과

본 논문에서는 단일 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 와 PbTe 가 도핑된 PbTe 및 경사기능성 재료, 세 가지 물질을 n형 반도체에 적용하여 열전발전효율을 계산하였다. 단일 물질에 대하여 시뮬레이션을 위한 고온부의 온도 범위는 각각의 물질 data에 나온 범위에 대해서만 적용하였다. 즉 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 는 283.33~472.92K까지, PbTe 가 도핑된 PbTe 는 323~583K까지이다. 경사기능성재료의 경우에는 고온부(T_H)에서부터 중간영역까지는 PbTe 가 도핑된 PbTe , 그 아래영역에 대해서는 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 의 열전변환특성을 적용하여 효율을 계산하였다. 경사기능성 재료의 경우 저온부의 온도는 283.33K, 고온부의 온도의 경우 363.33~543.33K까지 변화시켰다.



<그림 3> 단일물질과 경사기능성재료의 효율 비교

또한 저온부 온도 T_C 는 적용된 온도범위에 따라 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 과 경사기능성 재료의 경우에는 288.33K로, PbTe 의 경우에는 373K로 각각 설정하였다.

그림 3은 단일물질과 경사기능성 재료의 열전발전 효율을 계산한 결과를 나타내었다. 그림 3에서 알 수 있듯이 물질 양단의 온도차가 클수록 효율이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 두 개의 단일물질의 경우 온도차에 의해서 발전효율이 거의 비슷하게 증가함을 보이고 있지만, 경사기능성 재료를 사용한 그래프는 온도차가 낮은 경우에만 효율이 조금 낮을 뿐, 다른 두 개의 물질에 비해 높은 성능을 가지고 있음을 확인할 수 있다. ΔT 가 150K 이하인 영역에서 경사기능성재료의 효율이 상대적으로 떨어지는 이유는 PbTe 가 도핑된 PbTe 와 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 를 경사기능성 재료를 통해서 283.33~433.33K의 낮은 온도범위에서 함께 사용할 경우 높은 온도 범위에서 적합한 PbTe 가 도핑된 PbTe 는 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 에 비해 성능지수가 확연히 떨어져 나타난 결과이다.

4. 결 론

본 논문에서는 단일 물질을 사용할 때와 경사기능성재료를 사용할 때 각 경우에 대해서 열전발전회로 시뮬레이션을 통한 열전변환효율을 비교하였다.

해석 결과에서 확인할 수 있듯이 단일 물질을 사용할 때보다 경사기능성재료를 사용할 때 변환 효율을 극대화할 수 있다는 것을 알 수 있으며, 앞으로 열전변환재료와 함께 경사기능성재료에 대한 연구가 활발히 이루어진다면 열전변환을 상용화할 수 있는 날도 멀지않은 않을 것이다.

[참 고 문 헌]

- [1] 김동환, 심영재, "열전변환재료의 원리 및 연구동향", 대한전기학회 자:전기의 세계, vol. 56, pp. 44, 2007
- [2] I. Shiotani, I. A. Nishida, "Development of FGM thermoelectric materials in Japan-The state of the art-", 16th International Conference on Thermoelectrics, pp. 364, 1997
- [3] D. M. Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics", CRC, 1995
- [4] X. A. Fan, J. Y. Yang, W. Zhu, S. Q. Bao, X. K. Duan, C. J. Xiao, K. Li "Preferential orientation and thermoelectric properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion", J. Phys. D:Appl Phys, vol. 40, pp. 5727, 2007
- [5] Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M. P. Dariel, "High performance n-type PbTe -based materials for thermoelectric applications", Physica B, vol. 363, pp196, 2005
- [6] P. G. Lau, R. J. Buist, "Calculation of Thermoelectric Power Generation Performance Using Finite Element Analysis", 16th International Conference on Thermoelectrics, pp. 563, 1997