

Energy 變換 特輯

朴 昌 煉*

熱電發電의 概要

—차 레—

- | | |
|------------|-----------|
| 1. 序 言 | 5. 热電發電素子 |
| 2. 主要 热電現象 | 6. 結 言 |
| 3. 热電發電 原理 | 参考文獻 |
| 4. 热電發電器 | |

1. 序 言

어떤 에너지를 다른 에너지로 變換시키는 에너지變換 System은 現代科學에 있어서 크게 關心을 끌고 있는 分野이며, 에너지危機意識이 심각해 질수록 이 分野에 關한 研究는 더욱 加速될 것이다.

지난 30年間 特히 热電現象에 關하여 많은 研究가 活潑히 進行되어 왔으며 그 結果로 보다 우수한 热電材料들이 開發되었고, 最近에는 實用化가 試圖되고 있다.

热電現象에 關한 研究는 Seebeck과 Peltier가 그 基礎를 할 수 있다. 1821年 T.J. Seebeck이 다른 두 種類의 金屬을 接合시켜서 그 한 接點을 加熱하고 다른 接點을 冷却시켰을 때 그 안에 놓아 둔 磁針이 偏向함을 發見한 데이어, 1834年 J.C.A. Peltier가 두개의 다른 金屬으로 閉回路를 만들어 電流를 通하면 接合部에 吸熱 또는 發熱反應이 있음을 發見했다. 1854年 Kelvin은 古典熱力學의 Peltier效果, Seebeck效果 및 自己가 發見한 Thomson效果 간의 相互關係式을 求證し, 1953年 M. Telkes가 Zb Sb와 Bi Sb를 利用하여 3.35%의 發電効率을 얻었으며, 1956年 Ioffe는 PbTe, PbSb 特히 우수한 热電材料임을 發見하였다.

最近에는 보다 우수한 材料로서 n型에 PbTe, p型에 BiTe-SbTe가 開發되어 効率 10%인 發電器가 試作되었고, 性能指數는 Te合金의 2/3程度이나 1950°F에서도 動作이 可能한 Si-Ge合金도 開發되었다.

이러한 材料의 發展으로 热電發電器, 热電冷却器, Gas Burner Controller,, DC. Power Supply, 險防蝕, 無人測候所, 充電器, 原子爐, 宇宙船 等에 이

热電現象이 應用되고 있다.

그러나 材料의 機械的 強度나 効率, 热的 安定이 改善되고 欲한 材料가 開發되면 그 應用이 더욱 擴大될 것이다.

2. 主要 热電現象**2.1. Seebeck 效果**

그림 1처럼 n型 半導體의 一端을 加熱하면 溫度勾配가 생기며, 高溫側 電子는 低溫側으로擴散되고, 高溫側에는 正電荷가 남게 된다. 그래서 高溫側에서 低溫側으로 電界가 생겨 電子의擴散을 억제, 平衡을 이루게 한다.

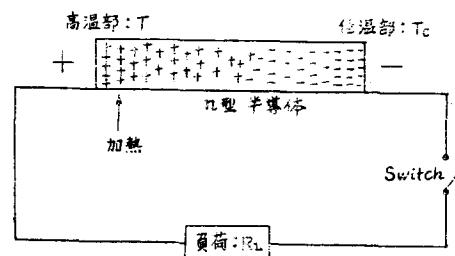


그림 1. n型 半導體에서의 热起電力回路

이때 兩端의 溫度差 ΔT 가 작으면 電位差 ΔV 는,

$$\Delta V = \alpha \Delta T$$

의 關係가 있고, ΔT 가 크면

$$V_s = \int_{T_c}^T \alpha(T) dT \quad (1)$$

이 된다.

여기서 α 를 Seebeck係數 또는 热電能, ΔV 또는 V_s 를 热起電力이라 한다. α 는 物質이나 溫度에 따라 다르며 表 1에 이를 보였다.

* 正會員：延世大 工大 教授·工博(當學會 編修理事)

表 1. 여려 物質의 热電能

物 買	溫 度	α ($\mu\text{V}/\text{deg.}$)	物 買	溫 度	α ($\mu\text{V}/\text{deg.}$)
CrSi ₂	室 溫	200	CoSb ₃ (n型)	室 溫	270
MnSi ₂	"	170	TiB ₂	"	-5.1
CoSi ₂	"	-90	YC	"	-34.6
ZnSb(p型)	"	180	CrN	"	-92.0
" (")	600°K	250	ReSi ₂	"	150
AsP	800°K	270	GeSi(p型)	"	130
"	1,100°K	130	" (n室)	"	170
CdSb	室 溫	200	" (p型)	1,000°K	270
CoSb ₃ (p型)	"	250	" (n型)	"	270

2.2. Peltier效果

그림 1에서 半導體 抵抗을 R , 負荷抵抗을 R_L , 热起電力を V_s 라 할 때 Switch를 닫으면

$$I = \frac{V_s}{R+R_L} \quad (2)$$

의 電流가 流르며, 이때 高溫部에서는 吸熱, 低溫部에서는 發熱現象이 일어난다.

이 現象은 Seebeck效果의 逆現象으로 高溫部에서 低溫部로 電流에 依해 热이 운반되는 热의 Pumping 現象이다.

이 現象에 依한 吸・發熱量 Q 는

$$Q = \pi I$$

의 關係가 있다.

이 π 를 Peltier係數라 하며, 材料나 溫度에 따라 다르나 $10^{-3} - 10^{-4} [\text{cal}/\text{c}]$ 程度이다.

2.3. Thomson效果

同一한 金屬線에서도 導線을 따라 溫度勾配가 있을 때, 電流를 흘리면 吸熱 또는 發熱現象이 나타나는데 그 热量 Q 는

$$Q = \tau dT / dx I \quad (3)$$

이 고 $\tau > 0$ 일 때 吸熱을 表示한다.

이 τ 를 Thomson係數라 하며, 材料나 溫度에 따라 다르다.

2.4. 热電現象 相互關係

그림 1에서 半導體 및 導線의 热傳導 및 電氣抵抗을 무시할 때, 이 系가 動作을 하면 可逆熱反應이 일어나는데, 热力學 第一法則에서

$$dU = dQ + dW$$

이때 時間에 對해 溫度 및 電壓이 一定하면

$$dU = 0$$

또 이 系에 依해 行해진 일은 Seebeck效果에 依해

$$dW = IV_s dt = \int_{T_c}^T \alpha(T) dT dt$$

와 Peltier效果 및 Thomson效果에 依해,

$$\begin{aligned} dQ &= I \left\{ \pi(T_c) - \pi(T) + \int_{T_c}^T \tau dT \right\} dt \\ &= I \left\{ \alpha_c T_c - \alpha(T) T + \int_{T_c}^T \tau dT \right\} dt \end{aligned}$$

따라서

$$\int_{T_c}^t \alpha(T) dT dt + I \left\{ \alpha_c T_c - \alpha(T) T + \int_{T_c}^t \tau dT \right\} dt = 0$$

T 에 關해 微分하면

$$\tau = T \frac{d\alpha(T)}{dT} \quad (4)$$

이 되며, 이 式을 Kelvin의 第一關係式이라 한다.

한편 热力學 第二法則에서

$$\begin{aligned} dS &= \left\{ \frac{\pi(T_c)}{T_c} - \frac{\pi(T)}{T} + \int_{T_c}^T \tau \frac{dT}{T} \right\} dt = 0 \\ \therefore \frac{d}{dT} \left[\frac{\pi(T)}{T} \right] - \frac{\tau}{T} &= 0 \end{aligned}$$

T 에 關해 積分하면

$$\frac{d}{dT} \pi(T) = \tau + \frac{\pi(T)}{T} \quad (5)$$

热力學 第一法則에서

$$dW = -dQ$$

이므로

$$IV_s dt = -I \left\{ \pi(T_c) - \pi(T) + \int_{T_c}^T \tau dT \right\} dt,$$

T 에 關해 微分하여 整理하면

$$\frac{dV_s}{dT} = \frac{d\pi(T)}{dT} - \tau,$$

그런데 $\alpha(T) = \frac{d\pi(T)}{dT} - \tau$ 므로

$$\frac{d}{dT} \pi(T) = \tau + \alpha(T) \quad (6)$$

(5), (6)式에서

$$\alpha(T) = \frac{\pi(T)}{T} \quad (7)$$

이것을 Kelvin의 第二關係式이라 한다.

3. 热電發電 原理

우선 热電常數들이 温度에 對해 一定할 경우, 그림 1의 高溫部에 加한 热이 导線을 따라 傳導되는 것을 막기 위해 그림 2처럼 연결하는데, 이때 P型과 n型의 热起電力은 反對方向으로 電氣的으로는 直列이나, 热的으로는 並列이다.

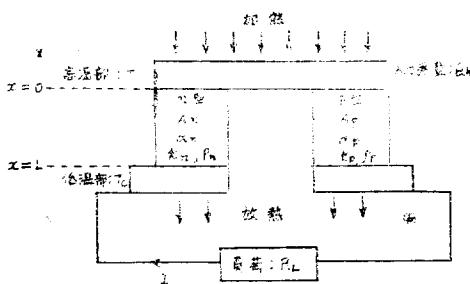


그림 2. 热電發電原理

i) 系에서 高溫部의 入力熱量 Q_h 는

$$Q_h = I\pi(T) + \kappa A \frac{dT}{dx} \quad (8)$$

Seebeck係數가 温度에 關해 一定하므로 (4)式에서 $\tau=0$, 이때의 温度分布式은

$$\frac{\kappa d^2T}{dx^2} + J^2\rho = 0 \quad (9)$$

이들 式에서 k 는 热傳導率, A 는 半導體 斷面積, J 는 電流密度, ρ 는 比抵抗이다.

(9)式에 境界條件 $T(0)=T$, $T(L)=T_c$ 를 넣어 풀면

$$T(x) = T_c + \frac{(T-T_c)(L-x)}{L} = \frac{J^2\rho}{2\kappa}x(L-x)$$

여기서 p 型, n 型 一一双의 热傳導와 電氣抵抗을 각각 K 및 R 라 하면

$$K = \left(\frac{\kappa A}{L}\right)_n + \left(\frac{\kappa A}{L}\right)_p$$

$$R = \left(\frac{\rho L}{A}\right)_n + \left(\frac{\rho L}{A}\right)_p$$

i) 式들을 (8)式에 넣어 整理하면

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

단, $\alpha = \alpha_n - \alpha_p$

電氣的 出力 P 는,

$$P = VI - I^2R = I\alpha\Delta T - I^2R$$

効率 η 는,

$$\eta = \frac{P}{Q_h} = \frac{\alpha\Delta T - IR}{\alpha T + K\Delta T / I - IR / 2}$$

여기에 $m \equiv R_L/R$, $I = \alpha\Delta T/(R+R_L)$ 를 넣으면

$$\eta = \frac{\Delta T}{T} \frac{m}{1+m-\Delta T/2T+(1+m)^2RK/\alpha^2T}$$

i) 効率 η 가 最大이려면,

$$(RK)_{OPT} = (\sqrt{(\rho\kappa)_n} + \sqrt{(\rho\kappa)_p})^2$$

$$m_{OPT} = M = \sqrt{1+Z(T+T_c)/2}$$

이어야 한다.

여기서 Z 를 性能指數라 하며

$$Z \equiv \frac{\alpha^2}{(RK)_{OPT}} = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)^2}{(\sqrt{(\rho\kappa)_n} + \sqrt{(\rho\kappa)_p})^2}$$

이다.

i) 때의 最大發電効率은,

$$\eta_{OPT} = \frac{\Delta T}{T} \frac{M}{1+M-\Delta T/2T+(1+M)^2/ZT}$$

$$= \frac{\Delta T}{T} \frac{M-1}{M+T_c/T}$$

이다.

비슷한 과정으로

$$I_{OPT} = \frac{d\Delta T}{R(1+M)}$$

$$V_{OPT} = \frac{\alpha\Delta TM}{M+1}$$

$$P_{OPT} = \frac{M}{R} \left(\frac{\alpha\Delta T}{M+1} \right)^2$$

최대電力은 $R=R_L$ 때로서,

$$P_{max} = \frac{A_n + A_p}{4L} \left(\frac{\alpha\Delta T}{\sqrt{\rho_n} + \sqrt{\rho_p}} \right)$$

한편, 半導體 斷面積 間에는

$$\left(\frac{A_n}{A_p} \right)_{Pmax} = \sqrt{\frac{\rho_n}{\rho_p}}$$

의 關係가 있다.

그러나, 이 常數들이 實際로는 温度에 따라 變하고, 負荷에 따라 電流도 變하며, 이에 따라 Peltier効果에 依한 吸·發熱量도 變하는 等 복雜하여 Computer로 나 계산이 가능하다.

4. 热電發電器

4.1. 構造

○ 平面形: 그림 3과 같이 素子의 兩接合板이 2枚의 平行平面板으로 되어 있고, 그 高溫側板은 高溫接合劑나 耐熱性物質로 热源에 密着되어 있고 低温側板은 電氣絕緣層을 사이에 두고 放熱板을 密着시킨 것이다.

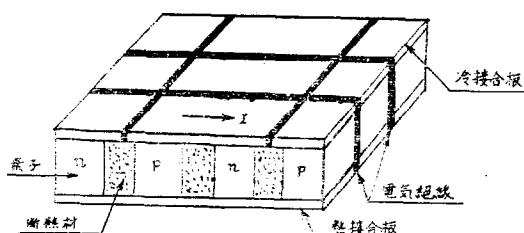


그림 3. 平面形 素子

○ 圓筒形：그림 4와 같이 中心에 圓筒形의 热源을 두고 그 주변에 몇列의 素子를 接着시킨 경우이다.

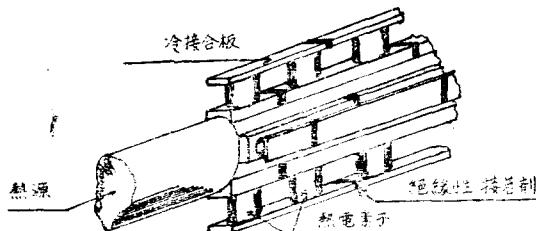


그림 4. 圓筒形 素子

○ Cascade形：그림 5와 같이 平面形을 몇겹 겹친 것으로 热을 보다 効率的으로 利用하자는 것이다.

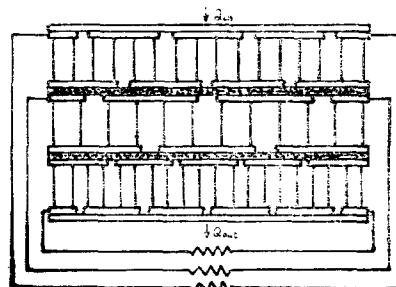


그림 5. CASCADED 素子

○ 試驗製作例：表 2에 이를 보였는데，이 中에서 TAP-100이나 NAP-100의 低溫部는 自體電力으로 Fan을 돌려 強制空冷시키는 경우이고，SNAP-10A는 Ge-Si素子를 使用하여 1年間의 壽命과 高度의 信賴性을 目標로 한 人工衛星用으로 本格的인 热電發電器이다.

表 2. 热電發電器 試作 例

分類	SNAP 3	TAP-100	NAP-100	SNAP-10A
素子材料	p: PbTe; n: PbTe	p: GeTe=ZnSb n: PbTe p: L=1.8 n: L=1.27	p: (Ge,Bi) Te n: PbTe L=1.27 140	—
素子寸法(cm)	L=1.0	프로판	140	1,440
素子對數	27	Cm ²⁴²	171	核反應爐
熱源	Po ²¹⁰	582	554	488
高溫部溫度(°C)	600	154	131	318
低溫部溫度(°C)	200	4,270	2,540	33,500
入力熱量(W)	96	102.5	17.2	500
電氣出力(W)	5.3	21.3	7.62	329
重量(kg)	2.27	4.81	1.52	1.96
出力/重量(W/kg)	2.34	1960初	1960末	1962~64
製作年度	1959初	1960初	1960末	—
全効率(%)	5.5	2.4	5.16	—

4.2. 热源

現在까지는 主로 宇宙船用이나 軍用으로 開發中이어서 각각의 特殊點을 고려하여,

○ 太陽熱

○ LP가스

○ 放射性 同位原素

○ 核反應爐

等의 热을 써 왔다.

太陽熱은 地表에서 밟은 날 約 100mW/cm², 大氣圈外에서는 約 140mV/cm²로 써 素子兩端에 數 100°C의 溫度差를 일기는 어려워

○ 热接點集中方式

○ 热接點獨立方式

○ 傳導集熱方式

等을 써서 그 効率을 높이고 있다.

이 中, 앞의 두 方式은 輻射線 集中式으로 太陽追跡 장치가 必要하며, 세번째 方式은 厚은 集熱板이 必要하다.

이 热源의 短點은 太陽光이 入射하지 않는 경우는 쓸 수 없다는 것이다.

LP가스方式에는 燃燒室 壁의 反對便에 직접 素子를 붙이는 경우와, K나 Na와 같은 傳熱媒體를 使用하여 素子를 加熱하는 경우가 있다.

放射性同位原素를 쓰는 경우는 Power 密度, 價格, 半減期, 保護장치 等을 고려해야 하며, 지금까지는 Sr^{90} , Pu^{238} , Cs^{137} , Po^{210} 等을 써 왔다.

이러한 热源은 容器에 密閉하고 그 주위에 素子를 붙인 것으로 傳熱効率은 딴 것보다 훨씬 크지만 出力이 一定한 比率로 감소하여 高價인 것이 短點이다.

核反應爐를 热源으로 쓸 경우는 그 주위에 素子를 直接 붙일 수도 있지만 放熱面積이 充分하지 않기 때문에 傳熱媒體를 쓰든가 反應爐 주변에 支持物을 두고 球面狀의 集熱板 및 放熱板을 쓴다.

4.3. 热電素子의 表面保護

이 素子들은 表面을 적당히 保護하지 않으면 昇華에 依한 物質損失, 酸化 等으로 性能이劣化하거나 斷熱材 等 주변에 있는 딴 物質에 依해 汚染이 되므로, 이를 막기 위해

- 素子를 密閉筒 속에 넣고 真空으로하거나 不活性氣體, 또는 還元性氣體를 封入하는 方式
- 素子의 表面에 適當한 保護物質을 塗布하는 方式
- 素子를 通氣가 안되는 斷熱材 속에 넣고 그 둘을 非通氣性 세멘트로 充填하는 方式

等이 있으며, 이들을 並行하는 경우도 있다.

첫 方式은 放熱板과 热板 사이에 多數의 素子를 薦列한 것으로 热의 變化에 따라 接觸이 不良해짐을 막기 위해 spring 等을 써서 壓力を 加해주는 것이 보통이다.

둘째 方式은 素子를 汚染하지 않고, 通氣가 되지 않는 구조이므로 热 Cycle에 依해 금이 가거나 떨어지 나오지 않도록 해야한다.

세째 方式은, 둘째 方式으로 保護된 素子를 斷熱材에 넣고 그 둘을 耐熱性接着劑로 캐워 热源과 接着시키는 것이다. 斷熱材 表面에도 非通氣性 物質을 塗布한다.

4.4. 素子 接合技術

p-n雙을 最小單位로 하여 이들 多數를 電氣的, 热的으로 接合할 必要가 있는데, 이 때는

- 接触抵抗이 적을 것.

- 相互 热膨脹係數가 비슷할 것.

- 擴散에 依해 素子를劣化시키지 않을 것

- 機械的으로 強할 것.

等의 要件이 있으나, 素子 各各의 物質에 따라 선택해야 한다.

接合法은,

- 뮤늄법

- 溶接法

- 燃結法

等이 있다.

5. 热電發電素子

5.1. 要件

efficiency η 를 크게 하려면, 動作溫度 범위를 넓게 하고, 그 범위 안에서 Z 의 값을 크게 해야 하는데, 이 Z 의 값을 크게 하려면,

- Seebeck係數를 크게,

- 热傳導率를 작게,

- 比抵抗을 작게

하면 되지만, 이들은相互矛盾의인 것이 많다.

이 외에도 價格이 싸며, 精製가 쉽고, 重量이 가벼우며, 機械的이나 化學的으로 安定해야 함이 必要하다.

5.2. 主要材料의 特性

- Pb(Te, Se)系

600°C까지는 우수한 材料로서 Z 도 크다. NaCl 形의 結晶構造이지만 Ion性結合이 아니고 共有結合이다. PbTe 의 境遇, Pb 가 많으면 n型, Te 가 많으면 p型이 되며, 高溫에서는 Intrinsic하게 되고 Seebeck係數나 Z 는 減小한다. PbTe 75%와 SnTe 25% 合金은 Z 가 特히 크다.

- Ge-Si合金

機械的强度가 크고, 原料가 豐富하며, 化學的으로 비교적 安定되어 있고, 이 合金에 As와 B를 添加하여 각各 n型과 p型을 쉽게 만들 수 있는 長點이 있으며 高溫에서 쓸 수 있는 有望한 材料이다.

高溫 1143K, 低溫 304K에서 7%의 發電效率이 보고되었다.

- Sb合金

ZnSb 는 오래 前부터 热電物質로 알려져 있고, 特性도 비교적 좋으나, 熔點이 563°C로 낮으며, n型이 만 들어 지지 않고, 結晶生成 과정에서 包晶反應이 생겨 均一한 試料 얻기가 어려운 缺點이 있다. CdSb , CoSb , Sb 도 特性은 좋으나 包晶反應이 있다.

- MCC-50

美國에서 開發된 材料로서, 1200°C 에서 $\alpha=280\mu\text{V}/^{\circ}\text{K}$, $\rho=3.4\times10^{-3}\Omega\text{cm}$, $\kappa=0.02\sim0.04\text{W/cm} \cdot ^{\circ}\text{K}$, $Z=0.54\sim1.0\times10^{-3}/^{\circ}\text{Ke}$]다.

어서 우리나라와 같이 섬이 많은 나라에서는 적극 開發을 해야 할 分野라 하겠다.

6. 結 言

熱電發電器는 効率이 비교적 낮은 缺點이 있으나, 低溫의 热源도 利用할 수 있고, 可動部가 少으며, 작은 모형도 제작될 수 있는 等長點이 많으며, 特히 地熱, 太陽熱과 같은 自然에너지와 廢熱을 利用할 수 있

參 考 文 獻

1. George W. Scutton, Direct Energy Conversion, McGraw-Hill, 1966
2. 上村欣一 外 2名, 热電發電・熱電冷卻・太陽電池, 日刊工業新聞社, 1966

會員에게 알리는 말씀

會員 여러분의 健勝하심을 仰祝합니다.

빛나는 祖國의 繁榮과 보다 잘 살기 위한 근면, 자조, 협동의 새마을정신으로 힘찬 전진의 노래가 베아리치고 있는 이때 우리는 더욱 總和團結로서 健全한 社會氣風造成으로 庶政刷新推進에 더욱 앞장서서 근면, 겸손한 生活로 職場에서나 家庭에서나 自己일에 充實하여야 할 것입니다.

따라서 政府의 庶政刷新推進(自體監查嚴正實施, 不合理한 制度改善, 생활주변정화운동, 自體教育強化, 對民啓導活動展開等)을 會員 여러분께서는 가족, 친지, 동료직원 및 모든 사람에게 이같은 사항을 주지 시키시어 밝은 社會建設을 위한 健全한 社會紀風造成에 출신수법하여 주시기 바랍니다.

1977年5月 日

大韓電氣學會長白

庶政刷新은 좋은 나라를 建設하겠다는

우리社會의 “조용한 精神革命”입니다