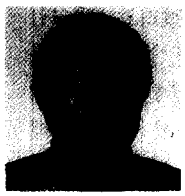
열전변환 기술의 연구개발에 관한 동향

R & D Trend on the Thermoelectrics Energy Conversion Technology

양 윤 섭
Y. S. Yang
에너지 기술연구소
설비형 태양열연구팀



· 1950년생
· 태양열 냉·난방, 축열시스템 및 열펌프시스템에 관심을 가지고 있다.

1. 서 론

최근 지구환경문제가 크게 대두되고 있다. 특히 화석 에너지사용에서 오는 탄산가스, 오존층을 파괴하는 프레온가스등으로 인해 지구온난화 현상을 가속화하는 물질사용을 규제하는 협약(Green Round)이 발효되었다. 대부분 개발 도상국들은 산업화에 의한 지속적인 경제성장으로 에너지 소비증가 추세이지만, GR 국제환경 협약으로 인해 화석 에너지사용이 규제받게 된다. 우리나라의 경우 전 에너지의 90% 이상을 해외에 의존하고 있고 에너지원 별 소비구조를 보면 석탄이 24%, 석유가 55%, 천연가스가 6%, 원자력이 15%이다. 경제성장에 의한 생활향상으로 고급 에너지인 전기 및 석유사용이 증가 추세이며, 고급에너지인 전기 수요의 급증으로 인해 하절기의 전력첨두 부하 예비율이 매년 10%에 상회하고 있으며 '94년 7월은 예비율이 3%까지 육박할 정도로 위험수위에 와 있어 전력기저부하 조절의 어려움과 발전설비 증설 또한 불가피한 실정이다. 대체 에너지 중 무공해한 태양에너지나 풍력, Bio등은 여러가지 제한적인 요소들이 많고 따라서 가장 유망한 대안일 수 밖에 없는 원자력의 경우는 폐기물처리에 따른 지역 사회적인 공감대가 형성되지 못하고 있는 실정이다.

여기에서 제안된 열전 변환기술은 최근 극히 소수의 선진국에서 연구개발중에 있으며 우리나라에서는 거의 불모지 상태라할 수 있으나, KIST에서 열전소자 제조연구가 진행되고 있으며 당연구팀(Kier, 태양열연구팀)에서 Cogeneration시스템에 관한 기초연구와 산·학·연 연구그룹이 조직되어 있는 정도에 불과하다. 열전 변환기술은 열전 반도체소자(Thermoelectrics)를 이용하여 열을 이용하는 분야와 온도차에 의한 발전분야로 구분할 수 있다. 전자는 익명 **뻬르띠에** 효과라고 하는데 2종의 다른 반도체 혹은 도체를 연결하여 직류전류를 흐르게 하면 각각의 접합부에 Joule열 이외의 열의 흡수 및 방출하는 현상을 이용한 것이며 후자는 2종의 금속을 접속하여 2개의 접속점에 한쪽을 다른 한쪽보다 고온으로하면 이 회로에 전류가 발생하는 현상으로 **제벡**효과라 부른다. 발전의 경우 태양전지와 비슷한 효율을 갖고 있으며 태양전지

의 경우는 기상 상태에 의한 일사조건에 좌우되지만 열전발전인 경우는 주변에서 사용되지 않은 에너지를 활용할 수 있다는 장점과 장소의 제약이 전혀 없고 또한 대용량의 발전이 가능하다. 열펌프 이용은 기존의 압축식이나 흡수식 방식과 전혀 달리 압축기 및 프레온가스와 같은 열순환 매체가 없이 구동된다는 점에서 획기적인 방법이나, 현재 열전 모듈 한 개의 소자에서 약 50w정도 밖에 냉열을 얻을 수 없으며 가격이 비싸고 성능계수가 기존의 1/3수준이지만 타 시스템 보다 많은 장점을 갖고 있어 소자성능이 향상되고 가격이 저렴하게 될 경우 무공해한 미래 에너지 시스템으로 각광을 받으리라 예상된다.

1.1 열전 냉각의 원리

일명 빼르티에르 효과라고 하는데 2종의 다른 도체 혹은 반도체를 연결하여 거기에 직류전류를 흐르게 하면 각각의 접합부에 Joule열 이외의 열의 흡수 및 방출을 하는 현상을 이용한 것이다.

$Q_{ab} = nST_cI - 1/2I^2R - K(T_h - T_c)$ … (1)

Q_{ab} … 흡열량(w)

nST_cI … Peltier효과

$1/2I^2R$ … Joule열

$K(T_h - T_c)$ … 전도열손실

$Q_d = nST_hI + 1/2I^2R - K(T_h - T_c)$

$= Q_{ab} + P$ …… (2)

Q_d … 방열량(w)

$V = nSDT + IR$ …… (3)

v … 전압

$P = VI = (nS\Delta T + IR)I - nS\Delta TI + I^2R$ … (4)

p = 소비전력, w

$COP = Q_{ab}/P$ …… (5)

여기서

n : 전자냉각 유니트에 조립된 반도체의 소자수

S : n형, p형 반도체소자의 평균 seebeck 계수(v/℃)

T_c : 반도체소자 자체의 저온측온도(℃)

I : 전자냉각 유니트에 흐른 전류값(A)

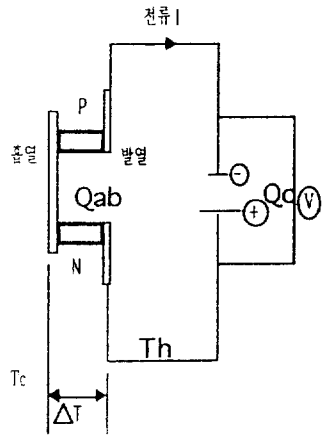
R : 전자냉각 유니트에 내부저항(Ω)

K : 전자냉각 유니트에 열관류율(w/℃)

T_h : 반도체 소자 자체의 고온측온도(℃)

ΔT : 반도체 소자 자체의 온도차($T_h - T_c$)

[그림1]과 같이 P형 반도체소자와 N형 반도체소자를 금속으로 접합시켜 그림의 화살표 방향으로 전류를 흘리면 좌측의 접합부는 저온부가 되며 이때 흡열이 일어 나고 우측 접합부는 고온부가 되어 발열이 일어난다. 이 효과는 가역적으로 전류의 방향을 꺼꾸로하면 흡열부와 발열부가 역으로 된다.



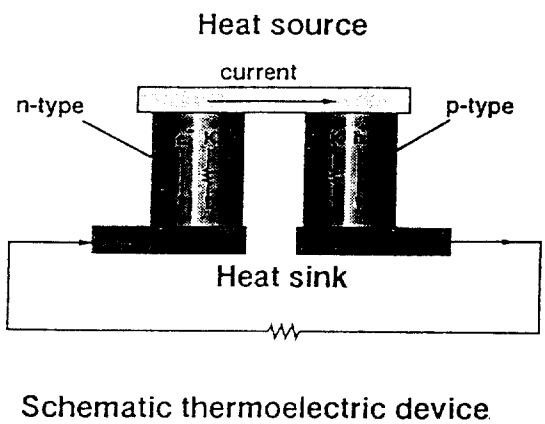


그림1. 열전식 히트 펌프 개념도

이것은 P형 반도체와 N형 반도체소자의 에너지 레벨이 다름에 의해 기인되며 고온측의 열을 효율적으로 처리하면 열은 저온측에서 고온측에 연속적으로 pumping한다.

1.2 열전 발전원리

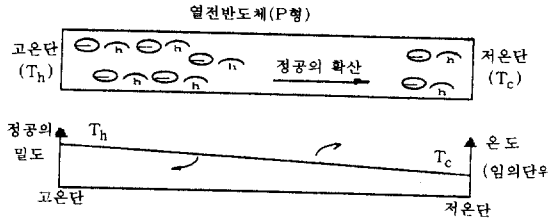
열전발전(TEC)은 고체반도체 소자를 사용 직접발전하는 기술로서 전자를 매체로하는 일종의 열기관이라 할 수 있다. 열전발전 기술은 열에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 것으로 크게 2가지의 기술이 개발되고 있다.

가) 열전(Thermoelectrics)기술은 고체의 반도체소자를 이용한 Seebeck효과의 원리로 1950년대 연구가 시작되었다.

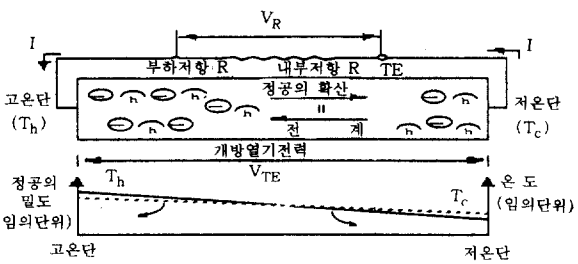
나) 알카리금속 열전(Alkali Metal Thermoelectrics)기술은 고체전해질과 알카리 금속을 이용한 것으로 1962년부터 발전원리가 제안되어 연구개발되고 있다.

이상의 발전원리는 본질적으로 가동부분을 필요로하지 않는 것이 최대의 특징이다. 우주용을 시작으로 특수용도는 이미 실용화되어 있고 700℃의 온도차에 의해 소자효율이 약 10%, 시스템의 효율이 7%가 우주용 TEC의 실증결과이다. 현재 세계최대 열전 관련 프로젝트인 "Space-100"의 계획은 100Kw급 소형 발전시스템 개발을 추진하고 있다.

발전원리는 seebeck효과라 불리며 [그림2, a]는 P형TES(Thermoelectric Semiconductor)로 온도구배를 일으키는 순간의 상태를 나타낸 것이다. 이때 정공의 수는 저온측보다 고온측이 많아져 그림처럼 정공의 밀도구배가 형성된다. 이온화된 불순물원자(Acceptor)는 정공과 같은 밀도 분포가 생기며 정공은 반도체속을 이동하지만 악셉터는 조직내에 고정된다. 때문에 정공의 확산만이 생기고 [그림2, b]에 나타낸 평형상태에 도달하고 평형상태에서 정공의 확산이 전계와 균형을 이루며 이때 생기는 전계를 기전력의 단위로 표시한 것을 열 기전력이라하며 단위 온도차당 열전기전력으로 환산한 것을 seebeck계수, S(μv/k)라 한다.



(a) 온도차에 따른 순간의 열전반도체의 상태



(b) 평형상태 일때의 열전반도체의 상태

그림2. a, b열전 발전(TEC)의 발전원리

이 반도체의 부하저항 R을 연결하고 전류 I를 흘려 [그림2, b] 전력을 뽑아 낼 수 있다. 위의 설명을 기초로 고찰하면 P형(또는 N형)만의 TES로 구성되는 열전 발전기도 원리적으로는 가능하게된다. 그러나 TES의 seebeck계수 S가 200μv/k정도 작고 단일 TES는 온도차 700k에서 0.14V의 개방 열기전력을 발생시킬 수 없다. 이때문에 실제의 열전발전기는 그림3의 P형과 N형의 반도체를 다수 직병렬 접속하여 필요한 전기출력을 확보해야 한다.

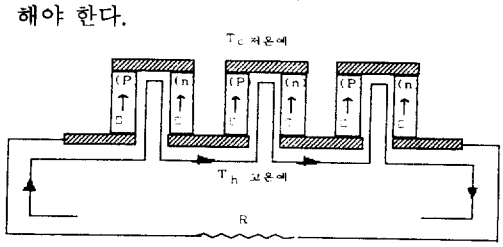


그림3. P, N형소자 구성모사도

열전반도체의 성능에 있어 고효율 TES요건은

－열전도율 λ가 작다.

－Seebeck계수 s가 크다.

－전기저항율 ρ가 작다.

이상 3 요건을 고려한 TES의 평가 인자를 열전성능지수 Z, Z를 부차원화한 것을 절대성능지수 ZT라 하고 다음식으로 나타낸다.

$Z = S2/\rho\lambda$, $ZT = S2T/\rho\lambda$

Z(ZT)을 이용하여 TES(열전소자)의 최대변환효율을 나타내면 다음식이 된다.

$\eta_{max} = T_n - T_c \times \eta TE = \eta C.\eta TE$

단 이효율은 최대효율 조건에 의한 것이고 T_n, T_c는 각각 소자의 고온단과 저온단의 온도, $T = (T_n - T_c)/2$, ηC는 Carnot효율이다.

그림4에 열전소자의 최대소자의 최대 에너지변환 효율을 나타낸 것이다.

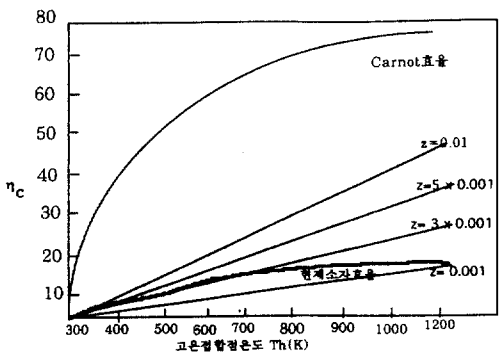


그림4. 열전소자의 최대효율

2. 열전변환 연구개발 현황

2.1 TEC시스템 연구개발현황

TEC발전 시스템은 우주용, 군용과 벽지의 계통전력이 없는 지역의 특수 목적으로 사용되기 시작하였다. 군용으로는 정숙성을 살리는 운반이 용이한 전원으로 벽지의 통신기기용 발전시스템을 1980년 이내 100대 이상이 가동되고, 우주용으로는 최근까지 미국 소련의 양대국가에서 국가적차원에서 연구 개발되어 왔다.

현재는 NASA에서 100Kw급 TEC시스템 개발프로젝트인 SP-100계획과 NASA와 DOE의 공동프로젝트인 방사성동위원소(RI)를 열원으로하는 우주용 소형 TEC개발 계획인 MD-RT계획이 중심이 되어 대규모 연구사업을 추진하고 있다.

일본의 경우는 통산성 산하 공업기술원의 New Sunshine 계획하에 전자기술총합연구소와 NEDO에 의해 100W급의 해양온도차 발전용 TEC시스템이 실험되고 있다.

미국의 경우 TEC시스템을 1961년부터 우주공간에서 사용하였다. 이 시스템은 SNAP-3A라 부르고 출력은 고작 2.7w였다.

표 1. 우주용 열전발전시스템

구 분	SNAP-3A	SNAP-9A	SNAP-27	SNAP-19	MHW-RTG	GPHS-RTG
인공위성	트렌짓 A	트렌짓5BN	아폴로	파이오니아	보이져	갈릴레오/유리시즈
출력/RTG, w(e)	2.7	26.8	73.4	40.3	158	292
열전소자재료	PbTe	PbTe	PbTe	PbTe/Tags	SiGe	SiGe
변환효율 %	5.1	5.1	5.0	6.2	6.6	6.6
출력/무게비, w/Kg	1.29	2.2	2.3	3.0	4.2	5.2

TEC시스템의 가장 큰 장점으로는,

－무보수성

－고신뢰성

－장수명성

－정숙성

－초경량성 등의 특징을 갖고 있지만 발전

단가가 비싼 문제가 있어 특수용도에만 실용화되어 사용되고 있다.

그러나 SP-100의 연구개발 문제로는 소자 변환효율을 향상해야만 범용성으로 실용화시킬 수 있다. 100Kw급 대규모 시스템개발 계획으로 소자의 변환기술의 효율이 관건이다. SP-100계획의 진전에 의해 소자효율은 [그림 5]와 같이 향상되고 1991년에는 목표치 10%에 육박하였다.

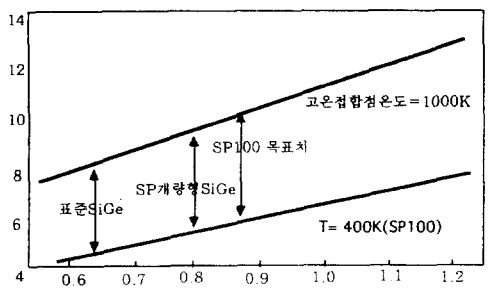


그림5. SP-100우주용 SiGe소자의 변환효율의 향상

초고효율 TEC로는 SiGe소자의 효율은 1989년에 쏘아올린 갈릴레오 위성에 사용한 소자보다 약 20% 가까이 향상되었다. SiGe소자는 1960년대 시작하여 개발된 우주용으로 많은 실적을 갖고 있는 말하자면 안정된 재료이다. 이 재료의 변환효율이 비교적 단기간에 대폭 향상된 배경은 SP-100계획에 투입된 풍부한 연구비라고 할 수 있다. 최근 초전도 파이버 재료에 의한 반도체 제조공정 기술의 진전도 오랜동안의 축적된 반도체 물성론과 실제의 재료와 결합한 이론의 진전에 있다고 볼 수 있다. 또한 초단열 연소의 응용에 따라 열전소자의 온도분포를 소자의 열 전도율과는 무관함이 증명되었다. 구체적으로 다공질 열전재료내에서 왕복류 초 단열 연소를 하는 경우 소자 양단의 온도차는 소자의 열 전도율에 지배된다고 한다. 또 소자 양단의 온도는 소자내의 열전도 만으로 결정되지는 않고 소자내의 열전달로서 결정되어 초단열 연소의 경우는 연소가스에 의해 대류 열전달이 지배적이라고 말할 수 있다. 이러한 제안이 맞는다고 가정하면,

-초 단열 연소에 따라 소자양단의 온도차를 대폭 증대가 가능하므로 초 고효율 열전소자를 실현할 수 있다.

-소자의 열전특성중 전기물성(Seebeck계수 S와 전기저항률 ρ)와 열물성과 분리가 가능하다. 따라서 고효율 열전소자 연구는 Z의 전기성분이 최대가 되는 소자를 추구한다.

열공학적 기술적인 문제로는

-초고효율 TEC을 위한 비정상적 현상을 이용한 초고효율 열전달 기술에 관한 연구

-고효율 열전소자의 접합부와 열전모듈과 열교환기와의 접합부에 의한 열응력의 재료문제

-초 고효율 열전 소자제조 공정기술에 대한 열관리와 전열 특성에 대한 학술적 문제등 연구되어야할 과제들이라 할 것이다.

2.2 알카리금속열전 변환(AMTEC)현황

AMTEC는 Na^+이온 전도성의 고체전해질을 이용한 열재생형 전지의 일종으로서 고효율(-35%), 고출력밀도(-1w/cm²)가 가능하므로 새로운 직접 열전변환으로 주목받고 있다. AMTEC은 1962년 Ford Motor사의 J. T.Kummer등에 의해 제안되었다. 당초는 Sodium Heat Engine(SHE)라 불렀지만 그 이후 Na외에 알카리 금속이온의 이용도 가능하게 됨에 따라 현재는 Alkali Metal Thermoelectric Converter 즉 AMTEC이라 부른다. 발전원리는 [그림 6]과 같으며 β 알루미나 고체전해질의 좌측에 액상의 Na가 공급되어 통상 1000-1200K로 가열된다. 이 온도에 대응하는 Na의 포화증기 압력이 약 1기압(10^5 Pa)이 된다. 고체 전해질은 전자를 통과시키지 않고 이온만을 통과시키는 특징을 갖고 있다. 때문에 Na는 경계면에서 이온화되어 고체전해질 사이를 전극측으로 이동한다.

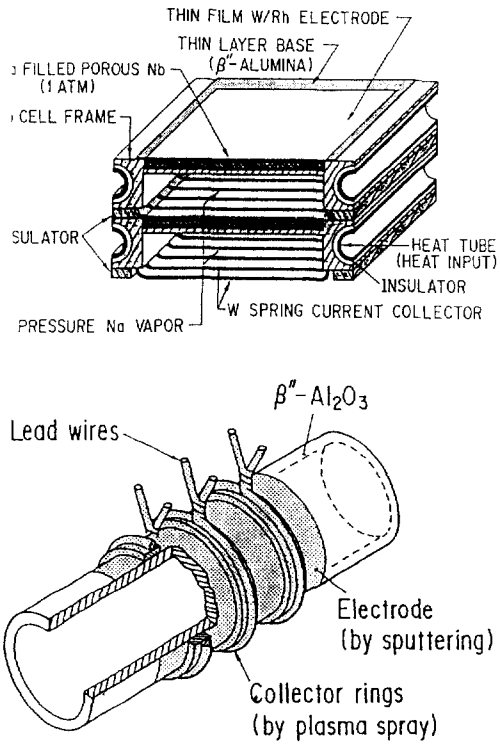


그림6. AMTEC 발전시스템의 개략도

Na^+이온은 전극면에서 중성화된 후 진공중에서 증발하여, 400~500K의 저온측 콘덴서면에서 응축한다. 저온측온도에 대하여 Na의 압력은 1Pa 이하이고 이 고체전해질은 좁고 큰 압력차가 고체전해질 중의 이온의 구동력이 된다. 고체 전해질은 좌측에서 발생한 전자는 외부 부하를 통하여 직류전기를 발생한다. 콘덴서면에서 응축한 Na는 펌프에 의해 고온측에 흘려 사이클이 구성된다. 발전에 중요한 역할을 하는 고체전해질은 전자 도전율을 무시할 수 있을 만큼 높은 도전율을 갖고 있어 초이온 전도체로 불리는 재료이다. AMTEC에 사용한 β"알루미나 고체전해질은 Al_2O_3와 Na_2O의 몰비로 5-7:1의 구성비를 갖고 결정구조는 이온 전도층을 샌드윗치한 3층구조로 구성되어 있다. 이 전도층면 내에서 위치교환에 필요한 활성에너지가 작기 때문에 Na_+이온은 비교적 자유로이 이동가능하게 된다.

AMTEC가 본격적으로 연구가 시작된 것은 1980년대이다. 이것은 높은 이온 도전율인 안정된 β"알루미나 고체 전해질의 다결정체가 용이하게 입수 되었다. 현제는 원통관의 고체전해질을 사용하고 내측에 Na액상 외측에는 전해막을 설치한 것이 일반적이다. 일본의 ETL연구소의 Masuda박사팀은 "고효율 알카리금속 열전 변환의 연구"의 국가 프로젝트로 2단계(6년차)에 착수하고 있으여, 1단계 연구성과를 보면 Na액 온도가 약 928℃에서 출력효율이 0.79W/Cm^2으로 전극효율이 30%이상을 얻었다고 보고 되고 있다. 특히 2단계 연구목표는 전극효율 30%, 발전효율 약 20%에 300Kw 발전시스템을 설계 제작하는데 있다. 또한 미국의 Sandia연구소에서는 칼륨(Ka)을 이용 작동온도가 100K정도에서 사이클이 가능하도록 하였으나 전도율이 작아 성능이 향상되지 않았지만 고체전해질의 박막화가 가능하게 될 경우 성능이 크게 향상되리라 기대하고 있다.

3. 전 망

대체에너지 중 에너지변환 기술에 있어 직접발전 방식으로 태양전지, 연료전지, 열전발전중 태양전지와 연료전지는 실용화 단계에 와 있다. 열전 발전의 경우는 재료 연구의 상당한 연구실적으로 인해 종래 변환효율의 벽을 넘는 성과가 이루어지고 있다. 열전소자는 일부 특수용도에 많이 사용하고 있으나 에너지를 대체한다는 측면에서는 아직 초기 연구단계이지만 기존의 압축식 열펌프의 냉매(Freon)에 따른 환경문제나 태양전지처럼 일사에 의한 기후변화에 취약하고 대용량의 발전이 어렵다는 점에서 열전(Thermoelectric) 변환 기술은 미래의 신 개념의 냉난방 및 발전기술이라 보여진다.

참 고 문 헌

1. Ohta, Tanaka, 열전변환기술의 현상과 장래, 76회 ST스퀘어자료, ETL
2. Thermoelectric cooling device, Komatsu Electronic Inc.
3. Ohta et Al. 열전발전 모듈용$(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$계 박막소자특성, 일본전기학회지, 1989. 5
4. T.Masuda et Al. 알카리금속열전변환, 전자기술총합연구소록비, Vol.57
5. C.R.Darrett et al., The Principle of Engineering Materials, 1973