

特輯論文

DOI: <http://dx.doi.org/10.5139/JKSAS.2012.40.11.1010>

폐열 에너지 수집을 위한 박막형 열-전기화학전지 개발

임형욱*, 강태준**, 김대원***, 김용협****

Development of Thin-Film Thermo-Electrochemical Cell for Harvesting Waste Thermal Energy

Hyeongwook Im*, Tae June Kang**, Dae Weon Kim*** and Yong Hyup Kim****

ABSTRACT

In this study, a thin-film thermo-electrochemical cell that directly converts waste thermal energy into electrical energy was fabricated. Electrical conductivity of conducting carbon fiber, which was used as flexible electrode, was increased through coating of carbon nanotube, and resistance of the CNT-coated fiber electrode was not changed even after bending test with various curvatures. Maximum output power of the thermocell was increased quadratically with the temperature difference, and showed a value of about 2.5 mW/kg at temperature difference of 3.4 °C. As a result of discharge test for 12 hours, it is confirmed that the cell can operate continuously. And thin-film thermocell wrapped around a pipe with hot liquid flowing within was demonstrated. Internal resistance of the cell was decreased with various curvature of heat pipe, and maximum output power was increased by 30 %. Therefore, the cell can be applied to various heat source.

초 록

본 연구에서 폐열 에너지를 수집하여 직접 전기로 변환하는 박막형 열전지를 제작하였다. 전도성 탄소섬유에 탄소나노튜브를 코팅함으로써 전기 전도도는 증가하였고, 다양한 곡률 반경에 대한 굽힘 실험에서 전극의 저항변화는 없었다. 열전지의 최대출력은 온도차의 제곱에 비례하여 증가하였으며, 3.4 °C의 온도차에서 2.5 mW/kg의 전력을 생산하였다. 12 시간의 방전 실험 결과, 열전지는 지속적으로 구동이 가능함을 확인하였다. 또한, 유연한 열전지를 뜨거운 유체가 흐르는 파이프에 감아 구동한 결과, 파이프의 곡률반경에 따라 내부저항은 감소하였고, 생산된 전력은 최대 30 % 상승하였다. 따라서 제작된 열전지는 다양한 곡면형 열원에 적용이 가능하다.

Key Words : Thermo-Electrochemical cell (열-전기화학 전지), Thermal Energy Harvesting (열에너지 수집), Carbon Nanotube (탄소나노튜브), Thin-Film Thermocell (박막형 열전지), Waste Heat (폐열)

† 2012년 9월 1일 접수 ~ 2012년 9월 20일 심사완료

* 정회원, 서울대학교 기계항공공학부

** 정회원, 부산대학교 나노메카트로닉스공학과

*** 정회원, 부산대학교 기계공학부

**** 정회원, 서울대학교 기계항공공학부, 항공우주신기술연구소

교신저자, E-mail : yongkim@snu.ac.kr

서울시 관악구 관악로 599

I. 서 론

우주정거장이나 지구 환경감시를 위한 위성은 장기간의 활동을 요하며, 위성의 목적에 따라 매우 다양한 발전 시스템 개발이 요구되고 있다.

현재 저궤도 위성의 전원기술은 대부분 태양

광 발전방식을 채택하고 있으나, 태양광이 존재하지 않는 케도에서는 사용할 수 없다는 단점이 있다. 따라서 우주에서 장기적으로 안정하게 사용할 수 있는 stirling engine 이나 원자로 방식이 제안되고 있으나, 시스템의 경량화에 문제가 있어 다른 우주 발전 방식에 대한 논의가 이루어지고 있다[1].

두 전극의 온도차를 이용해 전력을 생산하는 열전지(thermocell)는 구조가 단순하고, 버려지는 열에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 장점이 있다. 또한, 유지보수에 추가적인 비용이 들지 않으며 연속적인 구동이 가능하기 때문에 장기간의 구동 목적에 적합하다[2]. 기존의 열전 소자나 stirling engine 기술은 구조적인 변형에 취약하며 경량화에 적합하지 않다[3]. 하지만, 열전지는 전극과 분리막 등을 유연한 재료를 이용하여 제작이 가능하기 때문에 다양한 형상의 열원에 적용이 가능하다.

본 연구에서는 탄소섬유 기반의 유연 전극과 PET로 구성된 박막형 열전지가 제작되었다. 제작된 열전지를 이용하여 온도차에 따른 성능변화를 관찰하였다. 또한, 12시간의 방전실험과 라이프 실험을 통해 제작된 열전지는 곡면형 열원에도 적용할 수 있고, 지속적인 구동이 가능함을 확인하였다.

II. 본 론

2.1 이론적 배경

2.1.1 작동 원리

온도차 부식 전지(thermogalvanic cell) 또는 열-전기화학 전지(thermo-electrochemical cell)로도 알려진 열전지는 열에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 전기화학 전지이다. 열전지는 서로 다른 온도를 갖는 두 개의 전극과, 전해질 그리고 분리막으로 구성되며, 전해질에 담지되어 있는 두 전극의 온도차에 의해 전위차를 생성한다. 이는 온도 차이를 갖는 전극과 전해질 계면에서 산화/환원 매개체(redox mediator)가 반응하는 것으로 두 전극이 동일하거나 같은 전해질에 놓여 있더라도 전압은 생성된다. 열전지가 외부 전기회로에 연결되면 열적으로 생성된 전위차에 의해 전자는 외부 회로로 흐르게 되고, 이온은 전해질을 통해 반대편 전극으로 이동한다. 따라서, 전류의 흐름을 발생시켜 전력을 생산한다. 열전지의 지속적인 구동을 위해서는 한 전극에서 만들어진 생성물이 연속적으로 다른 전극에 도달하

여 반응물로 이용되어야 한다.

2.1.2 개방 전압 (Open-Circuit Potential)

열전지에서 열전 포텐셜(thermoelectric potential)은 전해질과 전극 계면에서 반응하는 산화/환원 쌍(redox couple)의 온도 의존성에 기인하는데, 이 산화/환원쌍은 반응 전 후로 자유에너지 차이를 갖는다. 근본적으로, 전해질 기반의 열전지는 온도차에 의해 전압을 생성하는 열전대(thermocouple)와 매우 흡사하다. 다만, 열전대의 경우 운송자(carrier)의 농도차에 의해 유도된 전압차가 생성되지만, 열전지에서는 전극 계면에서 이온의 반응 엔트로피 차이에 의해 전위차가 생성된다.

열전지에서 산화/환원 반응을 다음과 같다고 가정한다면



열전 계수(thermoelectric coefficient)는 다음과 같이 표현된다[4].

$$nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{t=\infty} = (S_B + \widehat{S}_B) - (S_A + \widehat{S}_A) - n\overline{S}_e \tag{2}$$

여기서, n은 반응에 참여하는 전자의 수, F는 페러데이 상수(Faraday constant), S_A와 S_B는 각각 반응물 A와 B의 분몰 엔트로피(Partial molar entropy)이며 \widehat{S}_A 와 \widehat{S}_B 는 각 반응물의 이스트만 엔트로피(Eastman entropy)를 나타낸다[5]. 이스트만 엔트로피는 \overline{S}_e 는 전극으로 전달된 전자의 엔트로피이다.

식 (2)의 하첨자 t=∞에서 표현되어 있듯이, 이 시스템이 정상 상태(steady state)에 도달하기까지는 충분한 시간이 필요하다. 이 시스템은 초기 상태에서 정상 상태로 진행되는 과정에서 열전 계수가 약간 낮아진다. 이는 뜨거운 전극 부근의 이온이 차가운 전극 근처에 있는 이온보다 좀 더 빠르게 확산하기 때문에 발생하는 소렛 효과(Soret effect)에 기인한다. 두 전극 사이의 불균일한 이온 농도 구배(concentration gradient)가 시간이 지남에 따라 균일한 농도 구배로 발전하여 정상 상태에 도달함을 의미한다. 하지만, 대부분 소렛 효과가 시스템에 미치는 영향이 수% 내외로 매우 적고, 정상 상태에 도달하는 시간이 매우 길기 때문에 일반적으로 시간항과 이스트만 엔트로피가 수정된 열전 계수를 다음과 같이 단순화하여 표현한다.

$$nF(\partial E/\partial T)_{t=0} = S_B - S_A - \overline{S}_e \tag{3}$$

열전지에서서의 개방 전압은 앞서 언급한 열역학적 결과로 설명이 가능하지만, 외부 회로를 통해 전류가 흐르는 방전 거동(discharge behavior)은 열전 계수뿐만 아니라 전기화학 전지의 주요 저항(활성화(Activation) 저항, 옴(Ohmic) 저항, 물질전달(Mass transport) 저항)등을 고려하여 설명되어야 한다.

2.1.3 성능 지수와 전력 변환효율 (Figure of Merit and Power Conversion Efficiency)

일반적으로 사용되는 열전 소자의 성능 평가 기준은 성능 지수(Z)이다[6].

$$Z = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)^2 \frac{\sigma}{\kappa} \quad (4)$$

여기서 $\partial E/\partial T$ 는 열전 계수이다. σ 와 κ 는 각각 전해질의 전기전도도와 열전도도를 나타낸다. 따라서, 열전도도 대비 전기전도도의 상대적 비율이 열전지 성능에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 전기전도도는 전해질 내의 이온에 의해 영향을 받으며, 열전도도는 용액과 이온을 통한 열의 전도 및 대류에 의해 영향을 받는다.

열전지에서 전력 변환 효율(PCE, Φ)은 전지가 소비한 열에너지 대비 전지에서 얻은 출력 전력(P)의 비로 정의되며 다음과 같이 표현된다.

$$\Phi = P / [\kappa A (\partial T / \partial x) + I \cdot T \Delta S / (nF)] \quad (5)$$

여기서 A는 단면적을 나타내고, 분모의 좌항, $\partial T/\partial x$ 는 한쪽 전극으로부터 거리 x에 대한 온도 구배이다. I와 ΔS 는 각각 전류와 반응 전후의 엔트로피 변화량을 의미한다. 분모의 우항은 반응시 나타나는 가역열을 나타낸다. 하지만, 열전지 구동 과정에서 전해질이 소비되지 않고, 연속적인 전기 생산만을 고려한다면 이 항은 삭제되어 다음과 같이 단순해진다.

$$\Phi = P_{\max} / [\kappa A (\partial T / \partial x)] \quad (5)$$

식 (5)에 최대 출력(P_{\max})는 열전지 특성 그래프인 E-I 커브로부터 얻을 수 있는데, 선형적인 E-I 곡선의 경우 최대 출력은 최대 면적의 사각형으로 간단하게 계산될 수 있다. 따라서,

$$P_{\max} = 0.25 E_{OC} \cdot I_{SC} \quad (6)$$

여기서, E_{OC} 와 I_{SC} 는 각각 개방전압과 단락전류이다. 만약, E-I 곡선이 비선형일 경우, 최대 출력은 가변저항 R에 대한 최대값 $I^2 R$ 로 계산된다.

마지막으로, 변환효율을 설명하는 가장 대표적인 방법은 전력 변환 효율을 카노엔진(Carnot engine)에 대한 상대적인 비율($\Phi_r(\Phi/\Phi_c)$)를 이용

하여 설명하는 것이다. 여기서 Φ_c 는 카노 사이클의 최대 변환 효율로써 $\Phi_c = (T_2 - T_1)/T_2$ 로 정의된다. 이 때, T_2 와 T_1 은 각각 절대온도로 전극의 낮고 높은 온도이다.

2.2 결과 및 토의

2.2.1 실험 방법

박막형 열전지는 탄소나노튜브가 코팅된 탄소 섬유와 전해질 그리고 분리막이 50 μm 두께의 PET 사이에 패키징(Packaging) 되어 있는 형태이다(Fig. 1의 삽입그림). 열전지의 전체 두께는 1.4 mm로 매우 얇고 유연하여 다양한 형상의 표면에 접착이 가능하다. 따뜻한 전극의 온도는 36 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하고 차가운 전극의 온도는 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 $^{\circ}\text{C}$ 로 변화시키면서 측정하였다. 온도유지를 위해 정밀한 온도 조절(정확도 $\sim \pm 0.1$ $^{\circ}\text{C}$)이 가능한 열온 수조를 이용하였다. 전극의 크기는 2 cm \times 2 cm이다.

열전지에 사용된 전해질은 산화/환원쌍인 ferryl/ferrocyanide ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)가 물에 0.4 M의 농도로 용해되어 있는 용액을 이용하였다. ferryl/ferrocyanide 전해질은 다른 이온의 전해질보다 열전 계수가 높고 큰 전류 밀도를 가지고 있어 연구에 주로 이용되고 있다. Fig. 1는 0.4 M 농도의 전해질을 이용하여 측정된 열전 계수를 보여주고 있다. 전극은 탄소나노튜브가 코팅된 탄소섬유를 이용하였고, 실험 용기로는 U-관을 사용하였다. 온도 차이를 0에서 15 $^{\circ}\text{C}$ 까지 변화시키면서 개방 전압을 측정하였다. 두 전극의 온도차에 따른 개방 전압은 선형적인 특성으로 보였고, 기존 문헌[7,8]에서 알려진 값(1.4 ~ 1.6 mV/K)과 상응하는 1.39 mV/K의 열전 계수

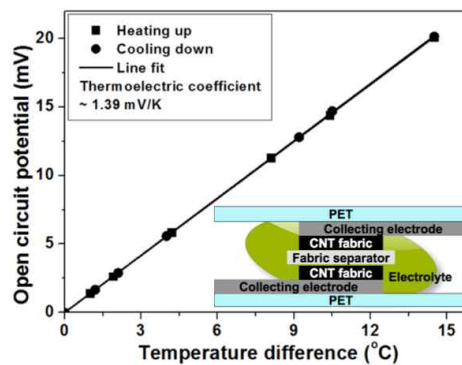
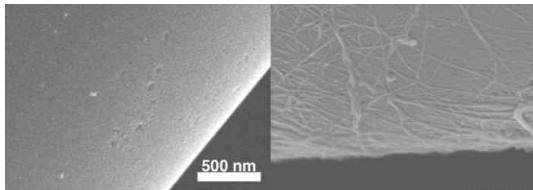


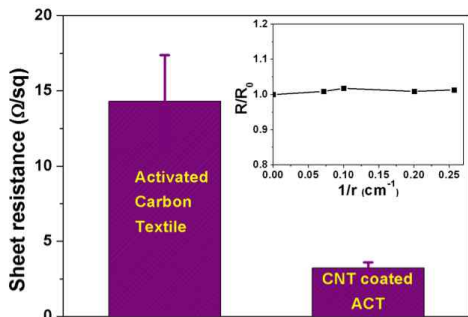
Fig. 1. The dependence of open-circuit potential on temperature difference. Inset: Schematic of a thin-film thermocell.

를 얻었다.

탄소나노소재는 넓은 표면적과 우수한 전기적/화학적 특성으로 인해 전기화학 전지 분야에서 우수한 결과들이 보고되었다. 최근에는, 응용성과 활동성 등을 확대하기 위해 유연한 전극을 제작하려는 노력이 계속되고 있는데, 이러한 소재로 적합한 재료의 예로 직물을 들 수 있다. 활성탄소직물(Activated carbon textile, ACT)은 전도성 직물로서 화학적으로 안정하며, 표면적이 넓고 용액 흡수 능력이 우수하다[9]. 이러한 장점을 극대화하기 위해 활성 탄소직물을 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)가 고농도(2 mg/ml)로 분산되어 있는 탈이온수(De-ionized water)에 담지/건조 하였다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 섬유 한 가닥의 매끈한 표면을 탄소나노튜브가 잘 덮고 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 2(b)는 탄소나노튜브 코팅 전/후의 면저항 변화를 보여주고 있다. 탄소나노튜브를 코팅한 후 ACT의 면저항은 15에서 4 Ω/sq 로 낮아졌다. 이 결과는 탄소나노튜브 네트워크가 표면을 따라 잘 형성되었고, 전기적 통로를 확보하고 있다는 의미로 해석된다. 직물의 유연성 특성을 확인하기 위해 탄소나노튜브가 증착된 ACT의 굽힘 실험을 하였다. Fig. 2(b)의 삽입 그래프에서 볼 수 있듯이, 큰



(a)



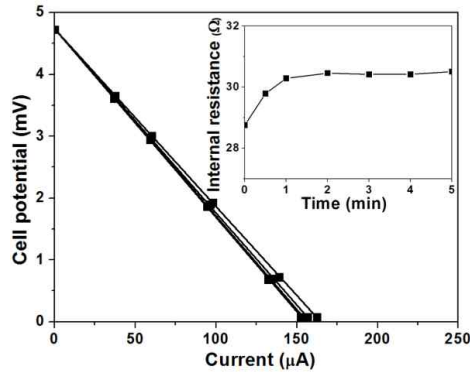
(b)

Fig. 2. (a) SEM images of activated carbon textile (ACT) before and after CNT coating. (b) Sheet resistance of pristine ACT and CNT coated ACT. Inset: Normalized resistance of C-ACT with various bending radius.

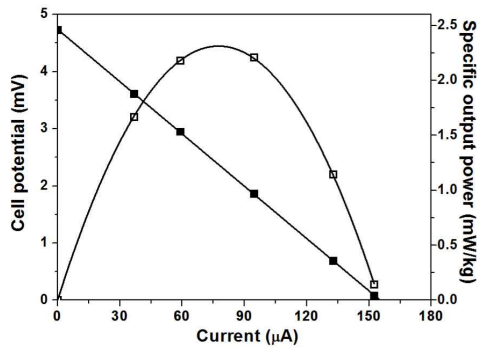
굽힘에도 C-ACT의 저항은 변화가 없었다. 따라서 전극은 매우 유연하며 높은 전도도를 가지고 있음을 확인하였다.

2.2.2 결과 및 토의

연속적인 열전지의 구동을 위해서는 전극 사이에서 반응물과 생성물의 연속적인 이온 전달이 필요하다. 따라서 빠른 이온 전달능력은 열전지의 가장 중요한 요소 중에 하나이다. 박막형 열전지의 이온 전달 저항을 알아보기 위해 열전지 구동 시작에서부터 정상 상태에 도달하는 데 까지 필요한 시간과 그 때의 내부저항을 Fig. 3(a)에 표시하였다. 내부저항은 E-I 곡선의 기울기로부터 구할 수 있었다. 열전지는 1분 내에 정상상태에 도달하며, 약 10%의 저항 증가를 보였다. 하였다. 이는 열전지의 전극 사이의 거리가 가까워 이온 전달 능력이 우수하며, 이온 전달 저항은 약 3 Ω에 해당한다.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) E-I curve and (inset) internal resistance of thermocell at temperature difference of 3.4 °C. (b) Cell potential(solid) and output power(open) on current at steady state.

Fig. 3(b)는 3.4 °C의 온도차에서 측정된 열전지의 E-I, 출력 곡선이다. 개방전압과 단락전류는 각각 4.7 mV와 150 μ A이며, 최대출력은 2.3 mW/kg의 값을 보였다.

Fig. 4(a)는 온도차에 따른 열전지 결과를 보여 주고 있다. 두 전극의 온도차가 0.6에서 3.4 °C 까지 커짐에 따라 단락전류는 30에서 150 μ A로 증가하였고, 개방 전압 또한 열전 계수에 비례하여 증가하였다. 또한, 그에 상응하는 출력도 증가함을 알 수 있다.

온도차이에 따른 열전지의 최대출력을 확인한 결과(Fig. 4(b)), 최대 출력은 ΔT^2 에 비례하여 증가하였다. 이는 온도차에 따라 개방전압과 단락전류가 거의 선형적으로 증가하였기 때문이다.

열전지의 구동 온도는 뜨거운 전극의 온도와 차가운 전극의 온도의 평균값으로 정의한다. 구동 온도가 높아질수록 열전지의 내부저항이 줄어드는 것을 관찰하였다(Fig. 4(c)). 앞서 설명한 것과 같이, 열전지의 내부 저항은 음 저항, 물질전달 저항, 활성화 저항으로 나뉘는데, 온도 변화에 매우 민감한 이온의 이동도(물질전달)와 전해질의 전도도(음 저항)는 구동 온도가 증가할수록 증가한다. 따라서, 내부 저항의 감소는 물질전달 저항과 음 저항이 감소한 영향으로 생각된다.

열전지의 최대 전류밀도를 가정하여 3.4 °C의 온도차에서 열전지의 내부저항과 같은 저항(30 Ω)을 외부 부하로 걸어주어 12시간 동안 방전 실험을 수행하였다. Fig. 5(a)에서 알 수 있듯이, 단위 면적당 120 mA의 전류가 감소 없이 유지되었다. 이는 제작된 열전지가 지속적인 구동이 가능함을 의미한다.

섬유전극 기반의 박막형 열전지는 유연한 환경에서 구동할 수 있기 때문에, 활용도 측면에서 큰 장점을 가지고 있다. 유연한 환경에서의 구동 여부를 확인하기 위해서 뜨거운 유체가 흐르는 유리 파이프에 박막 열전지를 감아 측정하였다(Fig. 5(b)의 삽입그림). 대기와의 온도차는 10 °C를 유지하였다. Fig. 5(b)는 파이프의 직경에 따른 최대출력과 내부 저항을 보여주고 있다. 열전지를 파이프에 감았을 때, 최대출력은 30% 가량 증가하였고, 그 만큼 내부저항은 감소한 것을 알 수 있다. 앞서 전극의 유연성 실험에서 전극의 저항은 곡률에 따라 변화가 없었다. 하지만, 열전지의 경우 곡률이 커짐에 따라 전극간의 거리가 줄어들어 전해질의 저항이 감소하고, 전극의 변형으로 인해 섬유와 섬유 사이의 공간이 넓어져서 이온과의 접촉면적 증가하여 내부 저항이 감소한 것으로 예상된다.

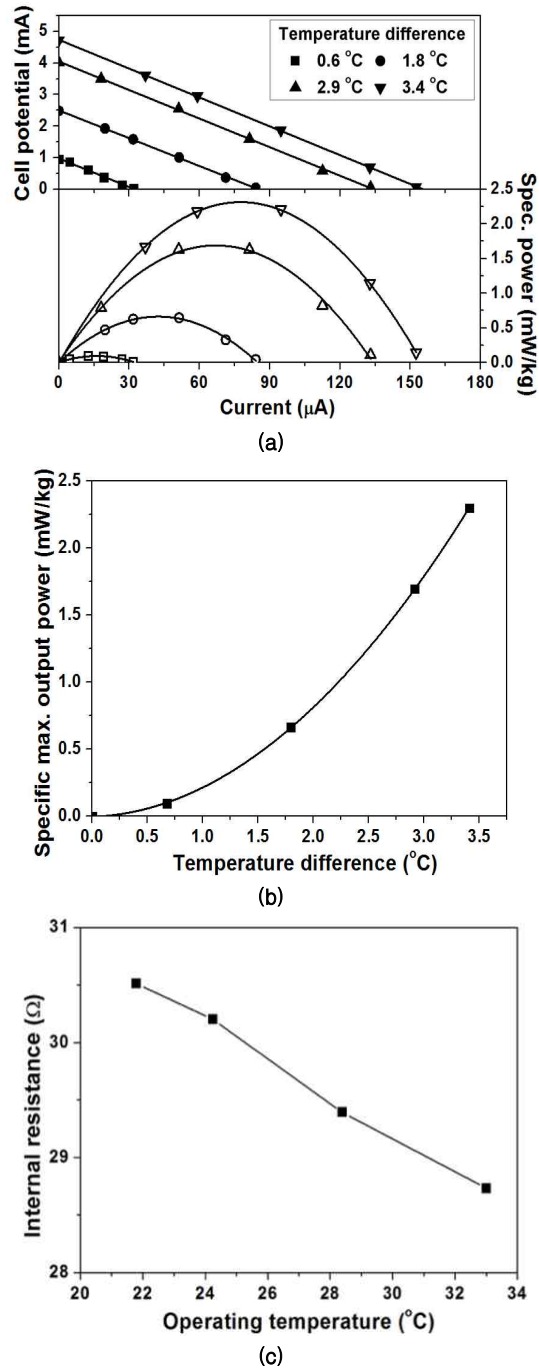


Fig. 4. Effect of temperature difference on (a) the cell potential and output power and (b) the generated specific maximum output power versus temperature difference. (c) Internal resistance change with various operating temperature.

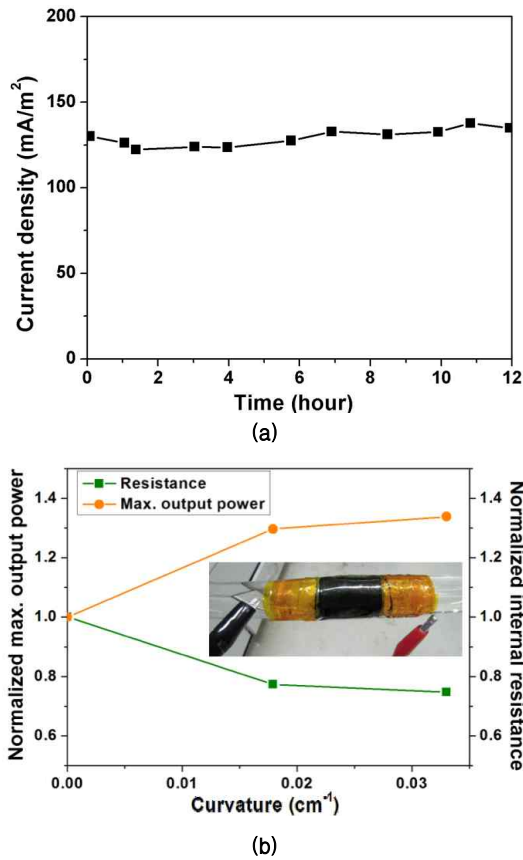


Fig. 5. (a) Continuous discharge test for 12 hours. (b) Normalized maximum output power and internal resistance versus curvature. Inset: Photograph of the thermocell wrapped around a glass pipe.

III. 결 론

본 연구는 폐열을 수집하여 전기에너지로 직접 변환하는 동시에 활용성이 높은 박막형 열전지를 제작하였다. 유연 전극으로는 탄소섬유를 사용하였고, 탄소나노튜브를 코팅함으로써 전기 전도도를 향상시켰다. 제작된 열전지는 1분 내로 정상상태에 도달하며 최대출력은 ΔT^2 에 비례하여 증가하여 3.4 °C의 온도차에서 약 200 nW의 최대출력을 발전하였다.

유연 열전지를 유리 파이프에 적용하여 측정된 결과 파이프의 곡률에 따라 저항이 감소(출력 전류 증가)하고 최대출력은 증가하였다. 이를 통해 제작된 열전지는 다양한 곡면형 열원에 적용됨을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 (No. 2012-0000104, 2012-0008316), 방위사업청과 국방과학연구소 (UD100048JD), BK21사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌

- 1) Joo Seok Park, "Alkali Metal Thermal to Electric Converter for Space Power Generation", 자동차공학회지 Vol. 25, Jun. 2003, pp.60-65.
- 2) Tae June Kang, Shaoli Fang, Mikhail E. Kozlov, Carter S. Haines, Na Li, Yong Hyup Kim, Yongsheng Chen and Ray H. Baughman, "Electrical power from nanotube and graphene electrochemical thermal energy harvesters" Adv. Func. Mater., Vol. 22, Dec. 2011, pp.477-489.
- 3) Cronin B. Vining, "An inconvenient truth about thermoelectrics" Nat. Mater., Vol. 8, Feb. 2009, pp.83-85.
- 4) J. N. Agar and W. G. Breck, "Thermal diffusion in non-isothermal cells." Trans. Faraday. Soc., Vol. 53, Sep. 1957, pp.167-178.
- 5) J. N. Agar and W. G. Breck, "Thermal diffusion in non-isothermal cells." Trans. Faraday. Soc., Vol. 53, Sep. 1957, pp.167-178.
- 6) E. D. Eastman, "THERMODYNAMICS OF NON-ISOTHERMAL SYSTEMS" J. Am. Chem. Soc., Vol. 48, Jun. 1927, pp.1482-1493.
- 7) Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts and Brooks O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit" Nat., Vol. 413, Oct. 2001, pp.597-602.
- 8) Toshiro Hirai, Kazuhiko Shindo and Tsutomu Ogata, "Charge and Discharge Characteristics of Thermochargeable Galvanic Cells with an [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ Redox Couple" J. Electrochem. Soc., Vol. 143, Apr. 1996, pp.1305-1313.
- 9) Lihong Bao and Xiaodong Li, "Towards Textile Energy Storage from Cotton T-Shirts" Adv. Mater., Vol. 24, Jun. 2012, pp.3246-3252.