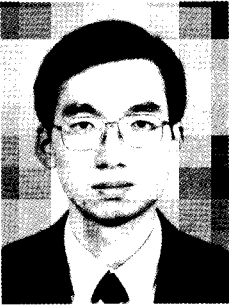


열전변환기술과 재료개발



이 길 근(부경대학교 재료공학부)

- '86 부산대학교 금속공학과 (학사)
- '89 부산대학교 금속공학과 (석사)
- '94 Tohoku Univ. 재료공학학과 (박사)
- '94 - '95 Tohoku Univ. 문부교관 조수
- '95 - '96 Mitsubishi Materials Co. 중앙연구소 특별연구원
- '96 - '99 한국기계연구원 선임연구원
- '99 - 현재 부경대학교 재료공학부 전임강사

1. 서론

현재 세계의 에너지의 90% 이상은 석유, 석탄 등의 화석연료의 연소에너지에 의존하고 있지만, 이들은 언젠가 고갈될 뿐만 아니라, 연소과정에서 발생하는 CO₂, SO_x 등의 가스의 발생은 지구 온난화와 산성비의 한 원인으로 되어 있다. 이와 같은 화석연료를 대체할 에너지로서 원자력 에너지가 거론되고 있지만, 안전성과 방사선편해물의 처리 등과 같은 아직 해결해야 할 많은 문제점들이 남아있다. 따라서 현재 상황에서는 화석연료의 대체에너지를 검토하면서 현재 사용중인 화석연료의 이용 효율을 높이는 것이 바람직할 것이다. 그러나 현재의 열 사이클을 이용하는 발전시스템의 경우 카르노(carnot) 사이클에 의한 제약과 변환/수송과정의 손실에 의해 전체 에너지의 약 60%는 폐열로서 사용되지 않고 버려지고 있다. 이와 같이 버려지는 열의 회수가 가능하게 되면 에너지 자원의 효율적 이용이 가능하게 되지만, 버려지고 있는 열은 저품질의 열로 환경과의 온도차가 적어 다시 열기관에 이용하는 것은 매우 곤란하다. 한편 열전변환기술^[1,2]은 비교적 저품질의 열도 직접 전기로 변환시킬 수 있기 때문에 폐열의 회수가 용이하며, 시스템의 기본적인 구성을 변화시키지 않고 역으로 열전소자에 전기를 흘려줌으로써 냉각도 가능하여, 에너지의 효율적 이용기술로서 새롭게 주목을 받고 있다.

열전변환기술을 이용한 발전^[1,2]은 미국, 러시아 등에서 우주/군사용 등의 매우 특수한 전원으로서 실용화되어 왔다. 그러나 국내의 경우에

는 그와 같은 용도가 거의 없었을 뿐만 아니라, 효율이 낮고 민생용의 사용 가능성이 낮다는 이유에서 큰 관심을 불러일으키지 못하는 상황이었다. 그러나 최근 에너지문제와 환경문제가 심각화 됨에 따라 열전발전이 재평가되고 있다. 열전발전은 대규모의 발전설비를 필요로 하지 않고, 독립된 다양한 열원을 이용할 수 있는 것이 큰 특징이다. 단지 현재 열전발전에 이용되고 있는 것은 수백℃ 이하의 비교적 낮은 온도영역의 열이 대부분이지만, 향후 500℃ 혹은 1000℃ 이상의 고온의 열원도 용이하게 이용 가능한 재료가 개발되면 보다 고효율의 열전발전이 가능하게 될 것이다.

한편 열전냉각^[1,2] 분야에서는 선진 외국의 경우에는 1950년대 경부터 냉장고, 냉방장치 등의 가전제품에의 응용연구가 진행되어 왔으나, 성능을 비약적으로 향상시키는 것이 곤란하여 일반에게 넓게 보급되지는 못하였다. 그러나 열전냉각에는 프레온 가스와 같은 환경오염의 문제가 없고, 무소음, 경량으로 운반이 용이한 장점이 있어, 소형의 휴대용 쿨러가 제작/시판되고 있으며, 향후 더욱 다양한 제품들이 보급될 것으로 전망된다.

이와 같이 열전변환기술은 에너지, 환경문제에 크게 기여할 수 있는 기술로서 이 기술을 보다 발전/보급시키기 위해서는 보다 고성능의 재료 개발이 불가결하다. 현재 실용화되고 있는 열전 재료(열전반도체)의 대부분은 Bi-Te계의 재료에 국한되어 있지만, 최근 CoSb₃를 시작으로 하는 Skutterudite계 화합물, NaCo₂O₄ 등의 산화물계 화합물 등의 새로운 재료도 출현되고 있다. 더욱이 재료의 미세구조 제어기술의 발달과 더불어, 분말야금의 재료공정기술을 이용한 경사구조, 비균질구조, 나노구조 등의 구조를 가지는 재료가 비약적으로 높은 성능지수를 가질 가능성이 지적되고 있어, 향후 열전변환기술에 비약적인 발전이 있을 것으로 기대된다.

본 기고에서는 열전변환기술의 범용적 실용화

를 위한 최근의 연구개발 현황과 열전재료의 에너지 변환효율 향상을 위한 열전재료개발 연구에 대하여 논한다.

2. 열전변환기술

2.1 열전변환기술의 원리

열전변환은 열전재료(혹은 열전반도체)를 이용하여 열을 전력으로 직접변환(열전발전)시키거나, 이것과 역으로 직류의 통전에 의해 냉각(열전냉각)하는 고체상태의 에너지 변환으로, 열전발전에는 Seebeck 효과^[3]를, 열전냉각에는 Peltier 효과^[4]를 이용하고 있다. Seebeck 효과는 1821년에 Seebeck에 의해 발견된 현상으로 이종(異種)의 금속선으로 회로를 구성하여 회로의 양단간에 온도차($\Delta T = T_h - T_c$)를 가하면, 고온부에서의 전자가 평균적으로 페르미 준위(Fermi level)보다 에너지 상태가 높게 여기 된다. 높은 에너지 상태에 있는 전자는 에너지를 낮추기 위하여 저온측으로 확산하므로 그 결과 저온부는 -로 대전하고 고온부는 +로 대전하여 전기(electric field)가 형성되는데, 이때에 저온부로 향하는 전자의 흐름을 저지함으로써 평형상태를 유지하기 위한 역작용으로 재료의 양단간에 전압(ΔV)이 발생한다. Peltier 현상은 이종(異種) 금속 회로에 직류전류를 가해주면, 전류의 크기에 비례하여 한쪽의 접합부에서는 흡열, 다른 한쪽에서는 발열이 일어난다. 이는 일종의 히터 펌프(heat pumping) 현상으로 이 흡/발열은 주울(Joule)발열과 달리 전류의 방향을 바꾸면 흡·발열도 반대로 된다.

열전변환의 핵심 에너지 변환소자인 열전재료는 열전도율이 낮고 금속과 같이 전기전도율이 높은 반도체로서 그림 1과 같이 다수의 n형과 p형을 조합한 열전모듈(thermo module)의 형태로서 사용되고 있다. 열전모듈은 기존의 화력발전이나 냉·난방기의 에너지 변환부와 달리 소형,

경량, 무보수, 무소음, 무진동으로서, 그 특징을 이용한 응용제품은 신뢰성이 높은 발전 혹은 냉각/가열이 가능하다.

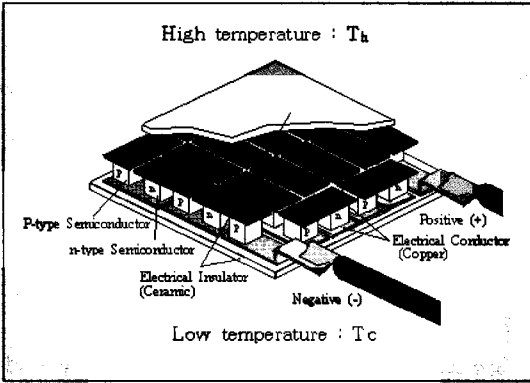


그림 1. 열전모듈의 구조

2.2 열전변환기술의 응용

2.2.1 냉각에의 응용

2.2.1.1 광통신

장거리, 대정보량의 광통신을 위해서는 약 50~100km 간격으로 설치되어 있는 레이저 다이오드가 발생시키는 적외선의 파장을 일정한 범위내에 제어하여야 하며, 적외선 파장의 제어를 위해서는 레이저 다이오드의 온도제어가 매우 중요하다. 따라서 레이저 다이오드는 매우 신뢰성이 높은(약 15~20년의 평균 수명) 소형의 열전 모듈 위에 탑재되어, 냉각면이 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 정도로 온도 조절되고 있다(그림 2). 최근의 고밀도 광통신에서는 신호용 광의 광원 레이저의 온도 조절외에도 신호광을 특수한 광섬유 안에서 증폭하는 역할을 담당하는 신호용 여기용 레이저의 냉각·온도조절에도 열전모듈이 대량으로 사용되고 있다.

2.2.1.2 반도체 프로세스

열전모듈은 반도체 칩 제조의 전단계 공정에 있어서 실리콘 웨이퍼를 처리하는 공정에 넓게 이용되고 있다. 그 이유는 반도체 전처리 공정에

서 IC와 LSI의 미세회로를 형성시키는데는 온도 관리가 매우 중요하다. 온도조절의 정밀도는 일반적으로 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 정도의 정밀 온도조절을 요구하며, 실온에 있어서 이러한 정도의 정밀도로 조절하는 시스템으로는 열전냉각이 가장 적합하다. 또한 열전모듈을 이용한 시스템은 소형, 경량으로 전체 설비의 경량·소형화에 크게 기여한다. 한 예로써 그림 3에 150~250 $^{\circ}\text{C}$ 의 실리콘 웨이퍼를 실온부근까지 급냉하여 일정온도로 유지하는 실리콘 웨이퍼 냉각 플레이트를 나타내었다.

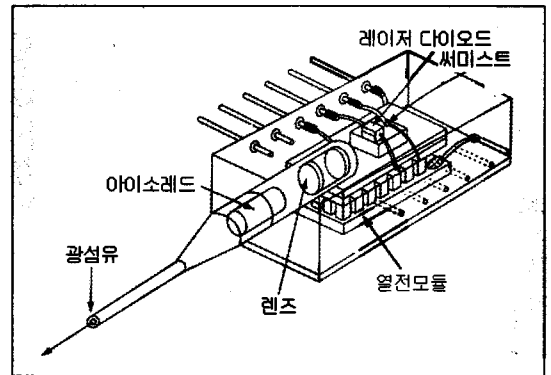


그림 2. 광신호 발신, 증폭용 레이저 모듈

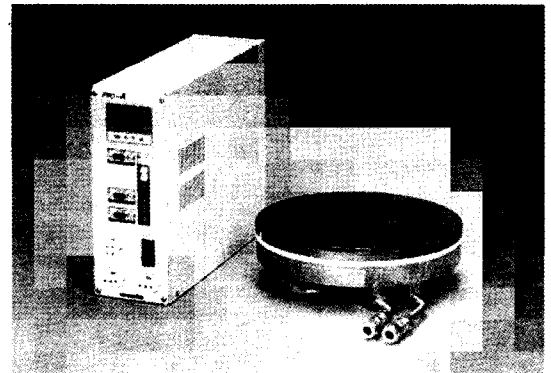


그림 3. 실리콘 웨이퍼 냉각 플레이트

2.2.1.3 적외선 센서

적외선 센서는 센서 자체의 온도가 높게 되면, 신호광과 잡음광의 비(S/N비)가 작게되어 감도가 현저하게 저하하므로, 적외선 센서는 냉각을 해주어야 한다. 적외선 센서를 냉각하는 경우,

열전모듈로는 1단 모듈보다 온도차를 크게 줄 수 있는 다단모듈이 사용된다(그림 4). 열전모듈을 이용한 적외선 센서장치의 대표적인 예로써는 온도분포 측정용의 thermo-grapher, 인공위성의 자세 제어장치 등을 들 수 있다.

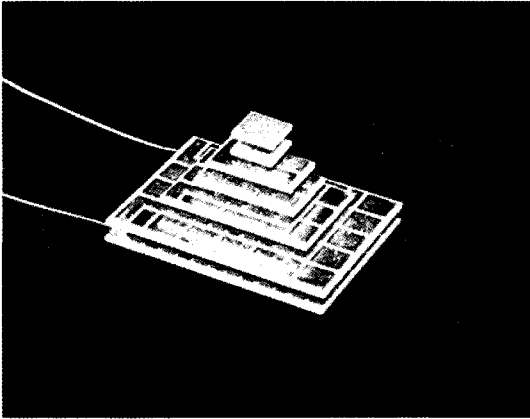


그림 4. 다단 열전모듈

2.2.1.4 제습기

열전모듈은 소형, 소성능의 제습기에 적합하여, 분석가스의 제습, 보관고의 제습, 배전반의 제습 등에 넓게 이용되고 있다.

2.2.1.5 유전자 증식장치

PCR법이라고 칭해지는 유전자 증식장치는 90℃↔50℃의 온도사이클을 반복하며 유전자를 증식시킨다. 이를 위해 다른 방법도 사용할 수 있지만, 가열/냉각의 응답성이 우수한 열전모듈이 사용되고 있는 경우가 많다.

2.2.1.6 휴대용 쿨러 박스

열전모듈을 이용하여 냉각온도 약 5℃ 정도인 휴대용 쿨러 박스가 제작, 판매되고 있다. 이 경우 열전모듈 1개의 소비전력은 약 50W 정도이므로, 자동차의 배터리로부터 전원을 공급받을 경우에는 자동차 엔진을 멈추지 않아야 하는 것이 단점으로 지적되고 있지만, 이미 병원, 호텔용으로 소형의 보냉고(保冷庫)가 사용되고 있다.

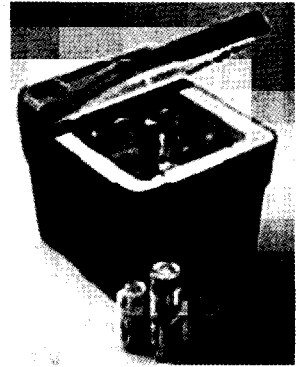


그림 5. 휴대용 쿨러 박스

2.2.1.7 냉장고

열전모듈을 이용한 냉각방식은 기존의 콤프레셔 방식과 달리 특정의 프레온 가스 혹은 대체 프레온 가스를 사용하지 않는다. 이 때문에 환경적 측면에서 콤프레셔 방식을 대체할 수 있는 방식으로써, 냉장고 등의 응용에 큰 기대가 모아지고 있다. 프론계 가스는 1996년부터 규제가 시작되어 최종적으로 2020년에 사용이 전면 규제될 예정이나, 상황에 의해 전면 규제의 시기가 앞당겨질 가능성이 크다. 또한 일본에서는 1998년에 가전제품의 재활용법이 공포되어, 이후부터 프론식 콤프레셔를 사용한 냉장고에 대해서는 냉장고의 폐기시에 프레온의 회수가 의무사항으로 되어 있다. 현재는 회수비용이 아직 소비자에게 부담되고 있지 않으나, 최종적으로는 상품의 가격에 첨가되어 소비자의 부담이 커질 전망이다.

성능면에서 본 열전냉각 방식의 특징을 표 1에 나타내었다. 소음에 관해서는 콤프레셔 방식 특유의 기동음이 없으므로 10dB 정도 소음을 낮출 수 있어, 체감적으로는 거의 무음의 냉장고가 가능하다. 또한 최근 온도표시를 하는 냉장고가 등장하는 등 냉장고내의 온도제어에 대해서도 관심이 집중하고 있다. 열전냉각 방식은 소자에 가해지는 전압을 제어함으로써 용이하게 냉각능력을 제어할 수 있어, 온도의 제어면에 있어서도 유리하다. 열전냉각 방식에서는 주위온도가 냉장고 온도보다 낮아도 소자에 가해지는 전압의 극

성을 바꾸어줌으로써, 냉장고내를 일정한도로 유지할 수 있다. 기존의 콤프레셔 방식은 구조상 위와 같은 기능을 가지게 하는 것이 곤란하다. 또한 열전냉각 방식은 소형이 될수록 냉장고 중량을 줄일 수 있는 것도 매우 유리한 점으로 들 수 있다. 수년 전까지만 하여도 열전냉각 방식의 냉장고는 효율이 나쁘다고 생각되어져 왔으나, 소형 냉장고, 쿨러 박스에 있어서는 콤프레셔 방식과 거의 동등의 소비전력으로 작동시키는 것이 가능하며, 암모니아 흡수식보다도 소비전력량을 적게 할 수 있다. 또한 열전냉각 방식은 시스템의 최적설계에 의해 약 70%의 습도(콤프레셔 방식: 약 40%)를 유지한 채로 냉장보관이 가능하므로 야채, 건조하기 쉬운 치즈 등의 신선도를 장시간 유지할 수 있다.

표 1. 소형 냉장고에 있어서 열전 방식과 콤프레셔 방식의 특성 비교

	열전냉각 방식	콤프레셔냉각 방식
청음성	15dB	23dB
온도의 제어성	$\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 이하 가능	$\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이상

열전냉각 방식의 냉장고는 새로운 개념으로써, 열전냉각소자의 특성을 활용하여 개개의 식품보존에 적당한 온도를 만들어, 각 식품의 보존조건에 적합한 보존고, 숙성고 등 지금까지의 콤프레셔 방식에서는 불가능한 열전냉각 방식 특유의 상품전개가 가능하다. 그 예로써 그림 6에 내부

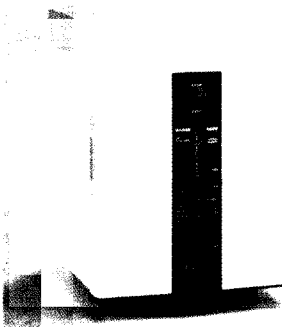


그림 6. 온도조절이 자유로운 25ℓ의 적온고

의 온도를 0°C 에서 45°C 까지 1°C 단위로 자유롭게 온도를 변화시킬 수 있는 25ℓ의 적온고를 나타내었다.

2.2.2 발전에의 응용

2.2.2.1 손목시계의 전원

아날로그식 손목시계는 상품화된 후 약 30년이 경과하였다. 그 사이 IC, rota 자석, 수정진동자 등 시계를 구성하는 요소부품의 소비전력은 각 단계에서 감소하여, 현재에는 평균 $1.5\text{V}-1\mu\text{A}$ 정도($1\sim 2\mu\text{W}$)의 소비전력으로 손목시계를 구동시킬 수 있게 되어, 통상 사용되고 있는 전자기기로서는 에너지 효율이 가장 좋은 제품중 하나이다. 한편 사람의 인체는 $50\sim 100\text{W}$ 정도의 발열체로 알려져 있고, 피부로부터 수 mW/cm^2 정도의 열이 방출되고 있다. 손목시계의 뒷면의 면적이 10cm^2 라고 하면 수 10mW 의 열류가 손목시계를 통과할 것이 예상되고, 이 열류에 의한 온도차(고온부 약 30°C , 저온부 약 29°C)에 의해 수십 μW 의 전력을 얻어 손목시계를 구동시킬 수 있을 것으로 기대된다.

그림 7에 1998년 12월에 일본에서 판매된 열전 손목시계를 나타낸다. 이 시계의 구조는 손목으로부터 시계 뒷면에 받은 열이 시계내부에 내장된 열전모듈을 통과한 후 시계 케이스를 통하여 방출하도록 되어 있다. 또한 비착용시에는 전력을 공급할 수 있도록 2차전지가 내장되어 있다. 이 시계를 상온에서 착용시 200mW 이상의 전압이 얻어져 시계의 구동 전력 및 2차전지에의 전력 공급에 충분한 발전이 이루어졌다. 이와 같이 인간의 인체와 대기와의 미소한 온도차를 열전 발전에 이용한 열전 손목시계는 광범위한 열원의 이용을 보여주는 좋은 예이다.

2.2.2.2 자동차 배기열 발전

자동차에 있어서 에너지는 원료인 가솔린으로부터 엔진에 의해 기계에너지로 변환된다. 이때의 효율은 약 30% 정도이다. 나머지 에너지는

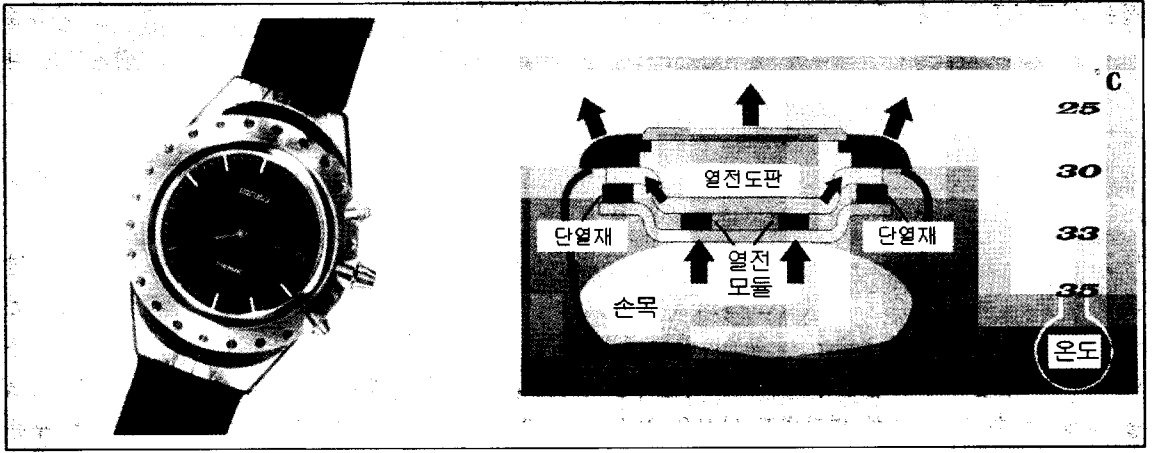


그림 7. 1998년에 판매된 열전 손목시계와 열전 손목시계의 개념

열로서 라지에터와 엔진본체로부터 약 40% 정도, 배기가스로부터 약 30% 정도가 외부로 방출되고 있다. 또한 축에 전달된 에너지는 각종 구동부품의 마모와 보조구동 등에 의해 소비되어, 최종적으로 주행에 사용되는 에너지는 원료인 가솔린이 가진 에너지의 약 15% 정도로 추산된다. 배기가스의 온도는 촉매 컨버터부에서 약 300~500℃로 그 배기열량은 약 2kW~10kW 정도로써, 이 배기열을 이용하여 약 500W의 전력을 얻어 전력계통의 보조전력으로 사용하면, 약 10% 정도의 연비절감이 기대되어 이에 대한 연구개발이 활발히 진행중이다. 일본의 닛산 자동차에서 진행중인 자동차 배기열 발전시스템의 개략도와 개발된 열전발전기를 각각 그림 8에

나타내었다.

2.2.2.3 소형 소각로열 발전

일반 폐기물의 소각열은, 열전발전의 열원으로 가장 현실적 가능성이 있는 열원의 하나로서 고려되고 있다. 산업의 발달과 함께 폐기물의 양은 계속 증가하고 있으며, 국내에서도 소각시설이 계속 증가 추세에 있어 장래성은 좋은 편이다. 현재는 소각열의 약 40% 정도가 회수되고 있으며, 일부 대형 소각장을 제외하고는 발생하는 에너지를 거의 버리고 있는 실정이며, 대규모의 소각장에서도 대개 자체용 전력을 생산하는 정도의 발전을 하고 있을 뿐이다.

그림 9에 소형 소각로의 배기가스 연도 내에

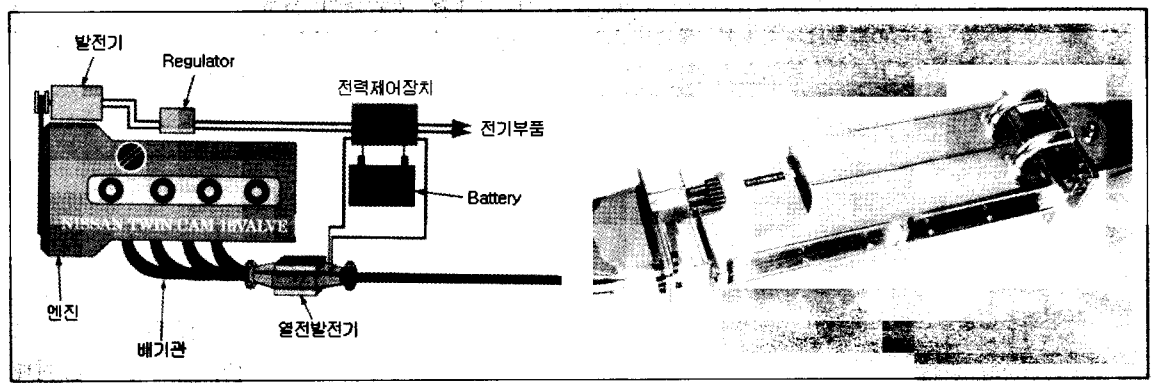


그림 8. 자동차 배기열 발전시스템과 열전발전기 시작품

장착된 열전 발전시스템을 나타낸다. 이 시스템은 배기가스의 온도가 250°C, 유속이 5%일 때 1177.5W의 최대출력을 나타내었다.

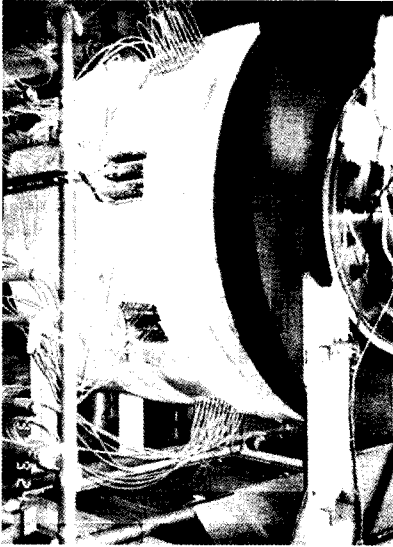


그림 9. 소형 소각로에 장착된 열전발전 시스템

2.2.2.4 연료전지 배열 발전

연료전지는 화학반응에 의한 직접 발전방식으로 발전효율이 높다. 연료전지의 배열을 이용하면 연료전지 발전시스템의 종합효율을 80% 정도 높일 수 있다. 실용화가 임박한 인산형 연료전지의 경우, 열교환 후의 냉각수 온도는 180°C로 11MW급에서 열류의 3%가 전기로 변환된다고 하면, 30kW 정도의 전기를 회수할 수 있다. 이 시스템의 카르노(carnot)효율은 모듈의 온도차를 100°C로 할 때 22%가 되어 100~150kW의 출력이 얻어진다.

3. 열전재료

3.1 열전재료의 선택기준

열전재료의 성능은 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도를 각각 α , ρ , κ 로 하면 식 (1)로 표시되는 성능지수(figure of merit : Z)에 의해 평

가된다^[1,2]. 성능지수가 높을수록 높은 에너지 변환특성을 나타낸다.

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \quad (1)$$

열전재료의 최대발전효율(η_{\max})은 고온측과 저온측의 온도를 각각 T_h , T_c 로 하면

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M-1}{M+T_c/T_h} \quad (2)$$

$$M = \{1+Z(T_h+T_c)/2\}^{1/2} \quad (3)$$

로 주어진다^[1,2].

한편 열전냉각의 최대 성적계수(ϕ_{\max})는

$$\phi_{\max} = \frac{T_h}{T_h - T_c} \frac{M+T_c/T_h}{M+1} \quad (4)$$

로 표시된다. 또한 흡열부가 완전 단열되어 열의 유입이 없으면, T_c 는 가장 낮은 상태로 되어 $\phi_{\max}=0$ 로 두면 최대 냉각온도차(ΔT_{\max})는 다음 식으로 나타낼 수 있다^[1,2].

$$\Delta T_{\max} = (T_h - T_c)_{\max} = \frac{1}{2} Z T_c^2 \quad (5)$$

식 (2), (3)에 나타낸바와 같이 열전발전에서는 성능지수(Z)가 비교적 낮아도 고온부의 온도(T_h)를 높게 하여 효율을 높이는 것이 가능하지만, 재료로서는 고온에서 화학적으로 안정한 내열성이 요구된다. 한편 열전냉각은 실온 부근의 $\Delta T \leq 100K$ ($\Delta T = T_h - T_c$)의 범위에서 이용되기 때문에 성능지수(Z)가 높은 것이 필요조건으로 되어, 현재에는 $3.0 \times 10^{-3} K^{-1}$ 이상의 것이 요구되고 있다. 3개의 물리정수에 의해 표시되는 성능지수는 그림 10에 나타낸바와 같이 재료에 따라 고유의 온도의존성을 가져 성능지수의 최대치(Z_{\max})를 나타내는 온도는 재료에 따라 다르다^[1,2]. 성능지수의 최대치가 무차원 성능지수 $ZT=1$ (그림 10 중 점선)을 넘는 재료는 p형의 GeTe-AgSbTe₂, n형의 Gd₂Se₃와 SiGe-GaP 정도로 현재 $ZT=2$ 를 넘는 재료는 없고 대부분 $ZT=1$ 보다 낮다. 그 까닭에 열전재료개발은 사용 온도영역에서 $ZT \geq 1$ 인 것을 목표로 하고 있다.

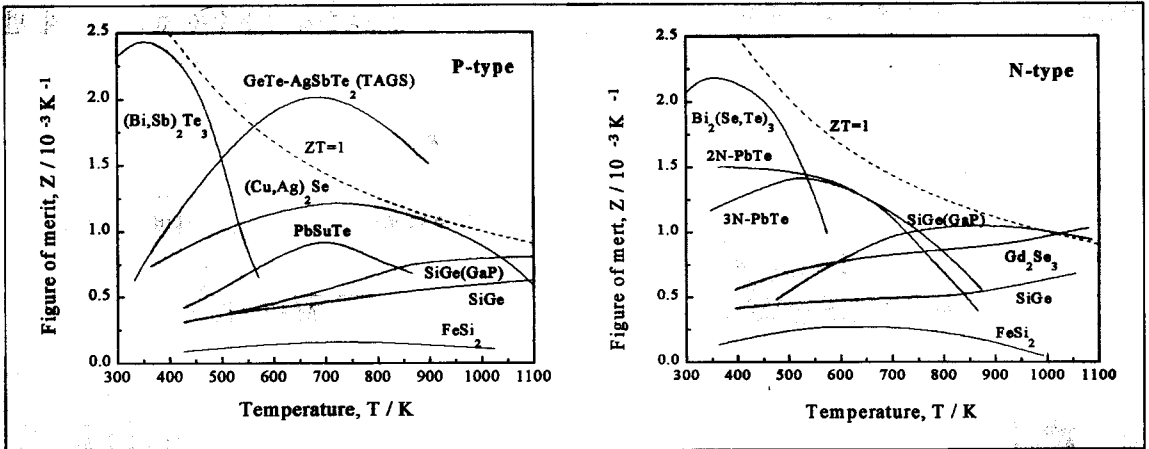


그림 10. 실용 열전재료의 성능지수의 온도 의존성

3.2 열전재료의 종류

3.2.1 Bi-Te계

Bi_2Te_3 화합물은 공간군 $R3m$ 에 속하는 능면체의 층상구조^[5]로서, 일반적으로 결정방위는 육방정계로서 표시된다. 같은 결정구조를 가지는 화합물로서 Bi_2Se_3 와 Sb_2Te_3 가 알려져 있으며, 이것들과 Bi_2Se_3 와의 고용체가 실은부근에서 높은 성능지수를 나타낸다. 시판되고 있는 재료는 c 축의 배향성을 낮게 하여 생산성을 높게 하고 있으므로 출력인자(α^2/ρ)가 낮아져 실온에 있어서의 최대성능지수(Z_{\max})는 $2.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 정도이다(그림 10). 최근 열전도도 및 기계적 성질을 개선한 이방성 소결체에서는 250K에서 $Z_{\max} = 3.7 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 을 얻은 것이 보고되고 있다^[6].

Bi_2Te_3 계 화합물은 열전냉각에 가장 많이 이용되고 있으며, 광학/전자 디바이스의 냉각 혹은 정밀온도제어를 시작으로 전자기기 혹은 선박/항공기의 공조(空調) 시스템, 영점보상기 혹은 저온시험대 등의 과학기기의 냉각·온도제어 및 야외용 아이스 박스 등 그 응용분야는 매우 넓다.

3.2.2 Pb-Te계

PbTe계 화합물의 결정구조는 NaCl 형으로 이

은 결합성이 강하고, 단일상의 고용영역은 가장 넓은 973K에 있어서도 49.994~50.013at.%Te로 매우 좁다^[7]. p형 재료는 화학양론 조성의 PbTe에 Ag_2Te 또는 Na을, n형 재료에는 PbI_2 또는 PbBr_2 를 첨가하여 전하의 거동을 제어하고 있다. 그러나 p형 재료는 열적 안정성이 낮아 사용중에 열전 성능이 저하하므로 PbTe-SnTe 고용체로서 사용되고 있으나, 성능지수는 n형 보다 낮다. 그림 10중의 3N-PbTe는 이 계에서도 가장 성능지수가 큰 $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ 로 TEGS-3N이란 상표명으로 시판되고 있다^[8].

PbTe계 화합물은 1960년대의 우주용 발전의 중심재료로서 이용되었다. 현재 가스를 원료로 하는 독립전원으로서 마이크로파 무인중계국, 지진계, 파이프라인의 음극방식 등의 전원으로서 이용되고 있다.

3.2.3 AgSbTe-GeTe계

p형 PbTe를 대신할 재료로서 개발된 것이 AgSbTe-GeTe계 다원계 화합물^[9,10]로 Ge 과잉함금은 300K 이상에서 높은 성능지수를 가진다. 특히 $\text{Ag}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Te}_{1.15}$ 부근 조성의 소결체는 TAGS^[11,10]로 불려 약 700K에서 $Z_{\max} = 2.0 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ($ZT=1.4$)를 나타내어 중온영역에서 가장 성능이 우수한 p형 재료이다.

3.2.4 Si-Ge계

Si-Ge 합금은 70~85at.%Si 조성에 보론(B) 혹은 인(P)을 다량 첨가하면 1273K 이상의 고온까지 p형 또는 n형 열전재료로서 우수한 성질을 나타낸다^[11,12]. Si-Ge계는 액상과 고상의 공존 온도영역이 넓어, 응고시 편석이 발생하기 쉽고, 조성의 불균일성에 의한 열전특성의 저하가 현저하다. 따라서 현재의 Si-Ge계 열전재료의 합성은 조성 및 첨가물의 균일화를 간단히 제어할 수 있는 가압 소결법이 채택되고 있다. 최근 GaP를 수 mol% 첨가한 Si-Ge 소결체는 열전도도의 격자성분(κ_{ph})이 40~50% 감소하여 고온에 있어서의 성능지수가 현저히 향상되었다^[13].

Si-Ge 합금은 기계적 강도가 높고 밀도가 낮으므로, 방사선 동위원소의 붕괴열을 열원으로 하는 우주선의 전원에 사용되고 있다. 1977년 8, 9월에 쏘아 올린 보이저 I, II호에 탑재된 발전기는 20여 년이 지난 현재에도 정상적으로 작동하고 있어 신뢰성이 높은 전원인 것을 실증하고 있다.

3.2.5 희토류-할로겐계

희토류(R)와 할로겐(X)의 화합물은 RX , R_3X_4 - R_2X_3 , RX_2 의 2원계 화합물을 형성한다^[13]. 이들 중에서 R_3Te_4 - R_2Te_3 의 고온상은 입방정 Th_3P_4 형으로 R 결합(x)의 존재에 의해 n형 반도체로 되어 일반적으로 $R_{3-x}Te_4$ ($0 < x < 1/3$)로서 표시된다. 현재 연구가 많이 진행되고 있는 화합물은 Ce_3Te_4 , La_3Te_4 및 Nd_3Te_4 계로서 1200~1400K에 있어서 높은 무차원 성능지수(ZT)를 나타낸다^[13,14].

3.2.6 Silicide계

고온의 대기 중에서 안정한 열전재료로서 $CrSi_2$, $MnSi_{1.73}$, $FeSi_2$ 및 $CoSi$ 가 잘 알려져 있다^[12]. 성능지수는 Bi_2Te_3 및 $PbTe$ 계 화합물보다 작으나, 내열·내산화성이 높아서 재료의 표면을 보호하지 않고도 사용 가능한 특징을 가진다. 특히 $FeSi_2$ 는

자원적으로 풍부하고 유해물질을 포함하지 않는 점이 높이 평가되어, 이미 응용제품이 시판되고 있다. 최근 Vining^[15]에 의해 Ru_2Si_3 , Os_2Si_3 , Rh_4Si_5 및 Ir_4Si_5 는 고온재료로서 높은 성능지수를 가질 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다. 그 중에서 p형 Ru_2Si_3 는 계산 결과 $ZT \geq 2.0$ 인 것이 예측되어 현재 재료 물성에 대한 연구가 이루어지고 있다.

이들 화합물 중에서 $FeSi_2$ 열전발전 소자는 촛불의 화염에 의한 발전으로 방재용 라디오, 회전용 가스히터, 가스등의 제어용 전원 등에 이용되고 있으며, 자동차의 폐열을 이용한 예비 전원으로도 검토되고 있다.

3.3 열전재료의 고효율화 방안

열전변환에서 높은 발전 혹은 냉각효율을 얻기 위해서는 높은 성능지수의 열전재료가 요구되어지며, 높은 성능지수의 재료를 얻기 위해서는 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 Seebeck 계수를 크게 하든지 혹은 전기비저항과 열전도도를 감소시킬 필요가 있다^[1,2]. 이중 Seebeck 계수와 전기비저항은 전하의 농도와 전하의 이동도에 크게 의존하는 함수로써, 높은 성능지수를 가지는 재료를 얻기 위하여, 종래에는 열전재료의 전기적 특성의 향상에 주안점을 두어 전하농도 조절을 위한 합금설계와 설계된 합금을 단결정 성장법으로 제조하는 방법이 이용되어져 왔다^[1,2]. 그러나 이 방법으로 제조된 열전재료는 기계적 강도가 낮아 열전모듈 제조를 위한 후속 공정시 가공의 난점이 문제점으로 지적되어 왔다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 분말야금법(용해+응고+분쇄+소결)에 의해 열전재료가 제조되고 있으나, 분말야금 공정에 의해 제조된 열전재료는 다결정 재료로서 기계적 강도는 우수하나 높은 전기비저항을 가져 열전특성이 저하하는 단점을 가지고 있다^[1,2]. 이러한 분말야금 공정의 단점을 극복하기 위하여 ①출력인자(α^2/ρ)가 큰 물질의 열전도도의 저하, 혹은 ②열전도

도가 낮은 물질에 금속적인 전도성을 부여시키기 위한 새로운 합금설계와 여러 가지 새로운 분말재료공정 기술이 시도되고 있다. 전자는 전기적 이동도(μ)가 높은 반도체를 2종류 이상 고용시킨 소결체에 의해, 전기적 성질에 기여하지 않는 열전도도의 격자성분(κ_{ph})의 감소, 즉 결정 격자의 변형장 및 결정립계에 의한 격자(phonon) 산란의 증가를 촉진시킨다. 후자는 열전도도의 격자성분(κ_{ph})이 낮은 반도체 혹은 절연체에 첨가물(dopant) 혹은 격자결함을 도입하여 금속적 전도를 유발시킨다.

3.3.1 새로운 skutterudite계 열전재료

Skutterudite 구조의 MX_3 화합물(M : Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ir 등, X : P, As, Sb 등)은 공간군 Im3 결정계로서 단위격자에 32개의 원자를 포함하는 입방정이다^[16,17]. 이 구조는 그림 11에 나타난 것과 같이 4개의 X 원자로 구성되는 정방형의 격자 M 원자만으로 구성하는 6개의 단순 입방 부격자의 (200), (020) 혹은 (002)면에 결정학적으로 배치되고, 나머지 2개의 단순 입방 부격자의 내부는 비어 있는 구조이다. 그 때문에 이 구조는 비어 있는 단순 부격자 내부에 다양한 원소를 고용하여 많은 수의 MX_3 화합물 고용체와 유사구조의 화합물을 형성한다. 이 구조에 있어서 비어있는 2개의 부격자에 2개의 희토류 원자가 침입한 RM_4X_{12} 화합물(R : La, Ce, Pr, Nd)은 충만 skutterudite(filled skutterudite)라고 한다.

MX_3 화합물 중 안티몬(Sb)계는 반도체로서, 열전능(α)과 전하의 이동도(μ)가 높고 다른 원소를 고용할 수 있는 다양성으로부터 열전재료로서 우수한 특징을 가지고 있다. 이점에 착목하여 Caillat 등은 전하의 농도(n)를 최적치로 제어한 $IrSb_3$ 에서는, 최대 무차원 성능지수(Z_{Tmax})가 Bi_2Te_3 계 보다 크게 되는 계산결과를 보고하였다. 그러나 이들 단일 화합물의 실온에 있어서의 열전도도의 격자성분(κ_{ph})은 Bi_2Te_3 계 보다 약

10배 높은 10W/Km로서, 실제의 최대 무차원 성능지수(Z_{Tmax})는 Bi_2Te_3 계의 1/3 정도였다. 그러나 이것을 기점으로 하여 새로운 열전재료로서 MX_3 화합물에 대한 연구가 정력적으로 진행되어 이들 화합물의 다원계 고용체에 의한 소결체의 열전도도의 격자성분(κ_{ph})은, 단일 화합물의 1/3 이하로 되어 무차원 성능지수(ZT)가 현저히 상승하는 것으로 계산되어지고 있다^[17]. 다원계 고용체 중에서 전하농도(n)와 열전도도의 격자성분(κ_{ph})을 최적화시킨 n형 $CoSb_3$ 계 고용체는, 그림 12에 점선으로 나타낸 바와 같이 단일 화합물보다 성능이 우수하여 900K에서 $ZT=1.75$ 를 나타내는 것으로 계산되어 지고 있다.

RM_4X_{12} 화합물은, 그림 11에 나타낸 비어 있는 부격자에 침입한 R원자는 결합이 약하고 진동하고 있기 때문에 격자(phonon)가 강하게 산란되어, 열전도도의 격자성분(κ_{ph})이 현저히 저하하게 된다^[18]. $LaFe_3CoSb_{12}$ 및 $CeFe_3CoSb_{12}$ 고용체의 열전도도의 격자성분(κ_{ph})은 열전특성이 우수한 $CoSb_3$ 의 1/10로 되어, 그림 12에 나타낸 바와 같이 무차원 성능지수(ZT)도 크게 된다^[18].

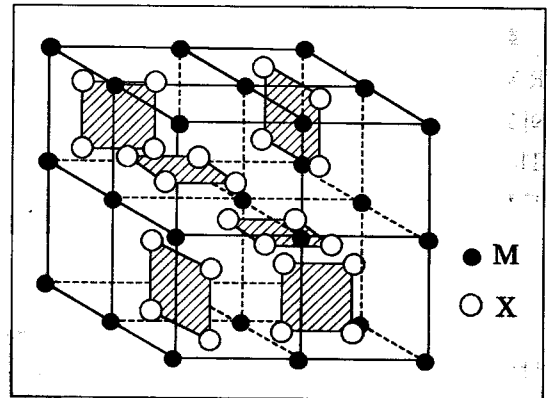


그림 11. Skutterudite계 MX_3 결정구조

3.3.2 경사구조화

출력인자(α^2/ρ)의 온도특성의 개선책으로써 실용재료의 전하농도(n)를 열의 흐름 방향에 따라 적정화시킨 경사구조는 넓은 온도영역에서 성능지수를 크게 할 수 있다(그림 13). 이 방법은 현

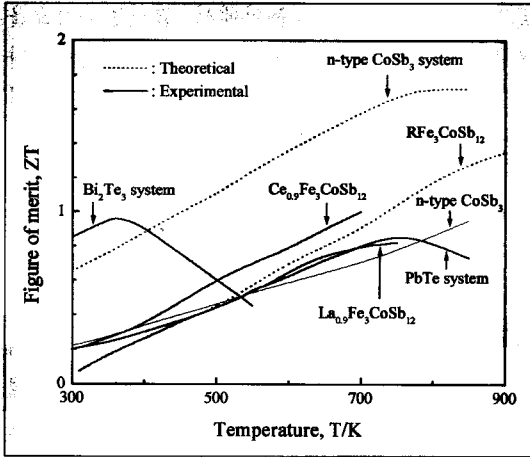


그림 12. n형 CoSb₃계 화합물 고용체의 무차원 성능지수(ZT)의 온도 의존성

실성이 높고 전하농도가 균일한 재료보다 성능이 우수한 것으로 보고되고 있다^[19]. 경사구조화 기술과 새로운 재료개발의 적용에 의해 고효율화가 가능해 열전응용의 분야도 비약적으로 확대될 것으로 기대된다.

3.3.3 나노구조화

단순한 분말야금 공정(용해+분쇄+소결)을 이용한 결정립 미세화는 결정립계의 격자(phonon) 산란 증가에 따른 열전도도의 저하효과보다 결정립 미세화에 따른 전기비저항 증가의 효과가

더욱 커서 성능지수의 향상에는 한계가 있다. 전기전도에는 기여하지 않고 격자(phonon) 산란을 극대화하기 위하여 나노크기의 제 2상의 입자를 첨가하면, 그림 14와 같이 성능지수가 크게 향상되는 것으로 보고되고 있다^[20]. 이 방법은 기존의 다양한 합금계에의 적용이 용이하여 그 응용이 기대된다.

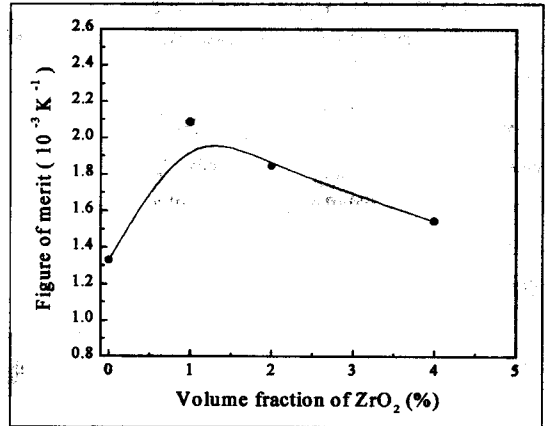


그림 14. 10nm 크기의 ZrO₂ 입자 첨가에 따른 Bi₂Te₃의 성능지수 변화

3.3.4 비균질구조화

분말야금공정(용해+용고+분쇄+소결)에 의해 열전재료를 제조할 경우 일반적으로 결정립 크기가 감소함에 따라 성능지수 값은 증가하여 어

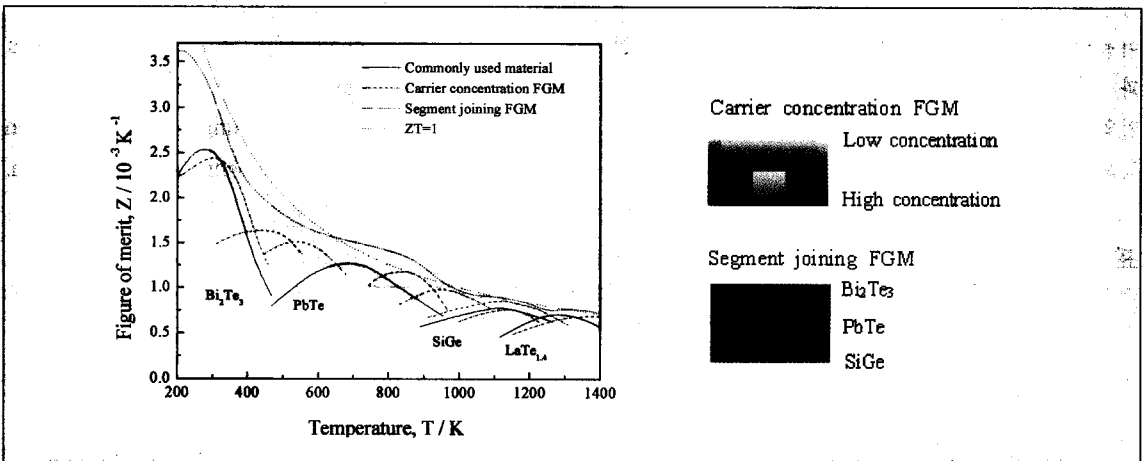


그림 13. 경사구조에 의한 성능지수의 향상

는 결정립 크기에서 최대치를 나타낸 후 결정립 크기의 감소와 함께 감소하는 경향을 나타낸다. 어느 결정립 크기 이상의 결정립 크기에서 결정립 크기 감소에 따른 성능지수의 증가는, 결정립 크기의 감소에 의한 전기비저항의 증가 효과 보다 열전도도의 감소 효과가 더욱 크게 작용하기 때문이며, 어느 결정립 크기 이하의 결정립 크기에서 결정립 크기 감소에 따른 성능지수의 감소는, 결정립 크기의 감소에 의한 전기비저항의 증가 효과가 열전도도의 감소 효과보다 더욱 크게 작용하기 때문이다. 높은 성능지수 값을 얻기 위해서는 낮은 전기비저항과 낮은 열전도도가 동시에 요구되나, 일반적으로 전기비저항이 낮아지면 열전도도가 증가하여, 단순 분말아금 공정에 의해 결정립 크기를 제어하여 열전재료의 성능지수를 향상시키는데는 한계가 있다. 이와 같은 상반된 요구특성을 제어하기 위하여 서로 상반된 열/전기적 특성을 가진 분말을 혼합하여 비균질구조를 만들면 표 2에 나타낸바와 같이 혼합전의 각각의 소결체에 비하여 성능지수가 향상되는 것으로 보고되고 있다^[21].

4. 맺음말

열전변환기술은 지금까지는 극지, 군사, 우주, 항공용 등의 일부 제한적 분야에서 특수용도로 이용되어져 왔으나, 산업과 응용과학기술의 발달과 더불어, 미래의 에너지, 환경문제의 해결에 일익을 담당할 수 있는 기술로서 점차 자리 매김되어 가고 있는 상황이다. 그 추세를 반영하듯

발전과 냉각의 모든 분야에서 열전변환기술을 응용한 다양한 제품들이 연구/개발 단계를 지나 제작, 판매되고 있다. 그러나 이러한 응용은 아직 시작단계로서 그 응용범위의 확대를 위한 노력들이 선진외국을 중심으로 활발히 진행되고 있다.

열전변환기술의 범용적 실용화를 위해서는 우선적으로 높은 에너지 변환효율을 가진 열전재료가 요구되어 진다. 열전재료의 성능지수를 향상시키기 위한 새로운 재료공정기술이 분말재료 공정기술을 중심으로 개발되고 있으며, 특히 향후의 열전재료의 개발은 재료의 전기적 특성을 제어한 균질재료보다 열적 특성을 제어한 나노/비균질재료의 개발에 초점이 맞추어져 진행되고 있다. 이러한 기술개발 노력에 의해 가까운 미래에 열전변환기술의 비약적인 발전시대가 도래할 것으로 예견되어 지고 있다. 그러나 국내의 기술수준은 아직 미흡하여 많은 부분을 선진외국의 기술에 의존하고 있는 실정으로, 열전변환기술의 국산화를 위해서는 산·학·연을 중심으로 많은 연구개발 투자가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

[1] 上村欣一, 西田勳夫: 熱電半導とその應用, 日刊工業新聞社, 東京, (1988).
 [2] D.M.Rowe: CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Inc., New York (1995)
 [3] T.J.Seebeck: Abhandlungen der Deutschen Alcademic der Wissenschaften zu Berlin,

표 2. 균질구조와 비균질구조의 Bi₂Te₃의 열전특성의 비교

	Seebeck coefficient (μV/K)	Specific electric resistivity (10 ⁻⁵ Ωm)	Thermal conductivity (W/mK)	Figure of merit (10 ⁻³ K ⁻¹)	Particle size (μm)	Remark
Bi ₂ Te ₃ powder I	-140	0.78	1.5	1.67	5	Low ρ High κ
Bi ₂ Te ₃ powder II	-170	1.45	1.12	1.7	2	High ρ Low κ
Mixed powder (I+40%II)	-150	0.85	1.23	2.15		

- (1822), p.265.
- [4] J.C.A.Peltier : Ann. Chem. Phys., 56(1834), p.371.
- [5] D.R.Lovett : Semimetals & Narrow-Bandgap Semiconductors, Pion Ltd, London, (1977) p.139.
- [6] 海部宏昌, 坂田亭, 磯田辛宏, 西田勳夫 : 日本金屬學會誌, 53(1989), p.958.
- [7] R.F.Brebrick and R.S.Allgaier : J. Chem. Phys., 32(1960), p.1826.
- [8] D.M.Rowe and C.M.Bhandari : Modern Thermoelectrics, Holt, Rinehart & Winston Ltd, London, (1983), p.113.
- [9] R.D.Rosi, E.F.Hockings and N.E.Lindenbald : RCA Rev., 22(1961), p.82.
- [10] E.A.Skrabek : Proc. 9th Inter. Soc. Energy Conv. Eng. Conf. (IECEC), (1974), p.160.
- [11] B.Abeles and R.W.Cohen : J. Appl. Phys., 35(1964), p.247.
- [12] J.P.Dishukes, L.Ekstrom, E.F.Steigmeier, I.Kudhan and D.S.Beers : J. Appl. Phys., 35(1964), p.2899.
- [13] C.Wood : Rep. Prog. Phys., 51(1988), p.459.
- [14] C.Wood : Proc. 1st European Conf. Thermoelectrics (ECT '87), (1987), p.1.
- [15] C.B.Vining : Proc. 9th ICT, (1990), p.249.
- [16] Y.Noda, H.Kon, Y.Furukawa, I.A.Nishida and K.Masumoto : Proc. 12th ICT, (1993), p.206.
- [17] A. Borshchevsky, T. Caillat and J.P. Fleurial : Proc. 15th ICT, Pasadena, (1996), p.112.
- [18] G. Mahan, B. Sales and J. Sharp : Physics Today, March, (1997), p.42.
- [19] 西田勳夫 : までりあ, 35(1996), p.943.
- [20] 이길근, M.Miyajima, 하국현, 김병기, 이동원 : 대한금속학회지, 37(1)(1999), p.64.
- [21] 이길근, 박홍일 : 한국분말야금학회지, 7(1)(2000), p.6.