나노구조 기반 고효율 열전 에너지 변환 기술

DOI: 10.3938/PhiT.22.009

김 성 웅

Nanostructure-based High-performance Thermoelectric Energy Conversion Technology

Sung-Wng KIM

The thermoelectric energy conversion technique can directly convert thermal energy into electrical energy and vice-versa. Owing to their advantages of compactness, ability to generate electrical power when using a convenient power supply and environmental safety, thermoelectric materials hold great promise for use in solid-state energy-conversion systems. However, the dimensionless figures of merit for thermoelectric materials, ZT , which mainly determine the conversion efficiencies in thermoelectric devices, remain low for most state-of-the-art bulk materials. Recently, significant advancements in thermoelectric performance have been achieved through nanostructuring to tune and control the transport of electrons and phonons. In this review, the recent progress to overcome the fundamental trade-off relations in thermoelectrics and the current challenges for high-performance thermoelectric energy conversion technology will be described.

세계 어디에서나 에너지의 수요가 급속히 증가하고 있는 반면, 인류가 사용할 수 있는 에너지 자원은 그 한계가 명백히 드러나고 있다. 21세기에 들어와서 화석에너지의 고갈과 공해에 따른 지구 온난화로 대표되는 환경문제 해결을 위하여 새로운 대체 에너지 개발 문제가 시급해진 실정이다. 특히 에너

지 자원이 부족하여 해외의존도가 95%가 넘는 우리로서는 안정적인 에너지 확보가 무엇보다도 중요하다고 할 수 있다.

열전에너지 변환기술은 저급 열에너지와 소규모 분산형 열 에너지를 유지비 없이 직접 전기에너지로 변환할 수 있는 유일한 방식이며 또한 열전변환에 의한 발전은 고체상태에서 직접적으로 에너지변환이 이루어지며 거의 반영구적으로 사용할 수 있어 매우 친환경적인 미래형 청정 발전시스템이다.^[1] 과거에는 열전소재의 가격이 비싸고 에너지 변환효율이 낮다는 이유로 우주선의 전력공급 장치나 무선통신기 전원공급 장치, 핵잠수함의 동력공급 장치와 같은 우주/군사용 목적의 특수분야 응용에 한정되었으나 최근 산업폐열을 회수하여 전기를 생산함으로써 에너지절약을 할 수 있을 뿐만 아니라 태양열, 지열, 해양온도차 등의 자연에너지원을 통해 전기를 얻을 수 있어 신재생 에너지원으로서도 큰 주목을 받고 있다.

그러나 열전소재의 낮은 변환효율로 대표되는 열전에너지 변환기술의 여러 문제점들이 해결되지 않는 한 이 기술을 광범위하게 적용하는 것은 불가능에 가깝다. 그럼에도 불구하고 본 기술의 문제점에 대한 인식수준이 낮고 이에 따른 해결방안 모색에 대한 노력 또한 현저히 부족한 실정이다. 본 특집 기사에는 열전에너지 변환에 대해 소개하고 현재 기술동향과 나노기술을 접목시켜 향상되고 있는 열전에너지 변환연구 내용에 대해 기술하겠다. 마지막으로 본 기술의 향후 전망을 통해 앞으로 나아갈 연구개발 방향 등을 제시하고자 한다.

열전현상의 개요

열전현상(Thermoelectric phenomena)은 열에너지와 전기에

저자약력

김성웅 교수는 2003년 일본 동경공업대학교에서 박사학위를 취득하였으며, 2008년 동대학교 응용세라믹 연구소 조교수, 2009년 프론티어 연구센터 부교수를 거쳐, 2012년부터 성균관대학교 에너지과학과 부교수로 재직 중이며, 현재 성균관대학교 나노구조물리 연구단 제 3그룹과 함께 광열전특성 연구에 참여하고 있다.(kimsungwng@skku.edu)

REFERENCES

- [1] *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D. M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- [2] G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, 2001).
- [3] A. F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling* (Inforsearch Ltd., London, 1957).

(a) Seebeck Effect (b) Peltier Effect

Fig. 1. Thermoelectric phenomena: (a) Seebeck effect and (b) Peltier effect.

너지의 상호 가역적이며 직접적인 에너지 변환을 의미하며, 온도차에 의한 소재 내부의 전자(Electron) 또는 양공(Hole)의 이동과 함께 열 전달에 의해 발생하는 현상이다.^[2,3] 열전현상은 크게 두 가지로, 제백효과(Seebeck effect)와 펠티어효과(Peltier effect)로 대표된다(그림 1).

1821년 독일의 물리학자 Seebeck은 서로 다른 두 금속 선이 접합된 한쪽 끝을 가열하면, 전위차가 발생하여 전류가 흐르는 현상을 발견하였다. 이 현상은 접합부와 반대편 사이에서 생기는 온도차에 의해 전압 즉, 열기전력이 발생하여 폐회로(close circuit) 내에서 전류가 흐르는 현상으로 제백효과로 불리며 열전발전(Thermoelectric generation)에 이용되는 기본 원리이다. 최근 열전발전분야는 새로운 대체에너지원으로서 폐열을 이용한 발전설비에 응용하기 위해 전 세계적으로 활발히 연구되고 있는 분야이다. 열전발전분야보다 먼저 상용화된 기술은 열전냉각(Thermoelectric refrigeration) 기술로 1843년 프랑스의 물리학자 Peltier에 의해 발견된 펠티어효과를 이용한 것으로 서로 다른 두 금속선의 양 끝을 접합시키고 전류를 흘려주면 한쪽 접합부에서는 발열, 다른 접합부에서는 흡열이 일어나며 전류의 방향에 따라서 흡열과 발열이 반대로 일어난다. 일반적으로 열전 에너지 변환 시스템은 그림 2와 같은 열전 소자를 기본 구성요소로 그림 3처럼 열전 모듈(Thermoelectric module)을 이용한다. 열전소자는 n형 반도체 열전소재와 p형 반도체 열전소재를 전기적으로는 직렬로, 열적으로는 병렬로 연결하여 만들고 여러 개의 소자를 사용 목적에 따라서 다양한 모듈로 제작하여 실제 제품으로 이용하고 있다.

열전현상을 이용한 에너지 변환 기술은 일반 냉각/발전방식에 비해서 환경/에너지 분야에 긍정적인 영향을 이끌어 낼 수 있는 중요한 기술로 다음과 같은 장점들이 있다. 펠티어효과를 이용한 열전냉각 기술은, (1) 온실가스를 유발하는 냉매가스를

(a) Power Generation (b) Refrigeration

Fig. 2. The operating principle of thermoelectric energy conversion: (a) power generation and (b) refrigeration.

Fig. 3. Thermoelectric modules for application.

대체할 수 있으며, (2) 냉각에 필요한 가스압축기가 없어 compact 시스템을 구현할 수 있어 진동과 소음이 없고, (3) 0.1 °C 수준의 정밀한 온도제어가 가능하며 고밀도 냉각이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 현재 실생활에서 필수적인 전자기기를 대부분은 고열 발생에 따른 수명 및 성능 저하의 문제점을 나타내고 있는데 펠티어효과를 이용한 열전냉각 기술이 하나의 대안 기술로 여겨지고 있다. 한편, 제백효과를 이용한 열전발전 기술은 공장, 자동차 및 발전소 등에서 발생하는 폐열(Waste heat)을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 것으로, (1) 모터 등의 가동부가 없어 수명이 길며, (2) 폐열을 전기로 변환시킬 수 있어 온실가스를 저감시킬 수 있고 (3) 출력밀도가 높아 소형, 경량으로 휴대기기의 전원으로도 적합하다는 장점이 있다.^[4]

열전 에너지 변환 기술의 문제점

그러나 열전냉각 기술은 가스압축식 냉각기술에 비해 효율이 현저히 떨어지며 소형 냉각기와 고밀도 냉각이 필요한 특수냉각 분야 응용에 한정되어 있다. 또한 열전 발전기술도 낮은 에너지 변환효율로 인해 에너지 기술의 주류에서 제외되어 왔다. 최근 전기자동차용 고효율 난방기술에 대한 필요성이 증가하여 새롭게 주목을 받고 있으나 범용 냉각시스템 구현을

REFERENCES

- [4] *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano*, edited by D. M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 2006).

Fig. 4. Trade-off relations of 3 thermoelectric parameters.

위해서는 효율향상이 필수적이며, 이를 위해서는 현 상용소재 대비 2-3배 이상 성능의 열전냉각소재가 개발되어야 한다.^[5]

신재생 에너지원의 개발, 온실가스 저감 및 저탄소화에 대한 요구의 증대 및 발전의 에너지원으로 폐열을 사용하므로 화석 에너지의 사용량을 저감할 수 있으며, 온실가스 저감효과를 수반하므로 열전 발전기술이 미래의 신재생 에너지기술의 한 분야로 인식되고 있다. 특히 열전발전의 상용화는 소재의 변환 효율향상, 열전모듈의 가격 저감, 신소재 개발 등으로 광범위하게 시도되고 있으나, 자연열, 산업폐열 등을 이용한 발전 분야로의 상용화까지는 아직 어렵다고 고려되고 있다. 이는 열전소재의 특성이 직접적으로 열전 시스템의 성능을 좌우함으로 열전냉각 및 발전기술의 상용화 확대는 무엇보다도 높은 변환효율을 나타내는 열전소재를 개발하는 것이 핵심요소이다.

현재 state-of-the-art 열전소재로 Bi-Te계, Pb-Te계, Co-Sb계 등 반도체 특성의 화합물들이 연구되고 있으나 중금속 원소와 고가의 원소들을 함유한 소재가 대부분으로 친환경을 목표로 하는 에너지변환 분야에 환경과 인체에 유해한 물질을 이용한다는 점은 본 기술의 딜레마라고 할 수 있다.^[6] 또한, 실온 및 저온에서 열전냉각분야에 이용되는 Bi-Te계 이외에, 고온에서 열전발전분야에 이용되는 물질들 대부분이 화학적 안정성, 예로, 고온에서의 분해 및 증발로 인한 조성변화와 열전성능변화 문제가 완전히 해결되지 못하고 있는 실정이다.^[7] 따라서, 높은 변환효율을 나타내는 소재개발과 함께 전체적인 시스템의 효율을 소재에 대한 의존도를 줄이면서 획기적인 효율상승을 이끌어낼 수 있는 새로운 변환 메커니즘 개발이 필요하다.

Fig. 5. Dimensionless figure of merit, ZT of state-of-the-art thermoelectric materials.^[8]

열전소재 개발 연구

열전소재의 변환 효율은 제백계수 전기전도도, 열전도도와 작동 온도에 의해 결정되며, 무차원 성능지수(Dimensionless figure of merit, $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$)로 나타낸다.^[1-4] 여기서, Z , T , α , σ , κ 는 각각 성능지수(Figure of merit), 절대온도, 제백계수, 전기전도도, 열전도도를 나타낸다. 따라서 높은 변환 효율을 나타내는 열전소재는 작동온도에서 높은 제백계수, 높은 전기전도도와 낮은 열전도도의 3 요소를 동시에 만족해야 한다. 그러나 전기전도도와 제백계수는 소재의 전하농도에 의존하는 trade-off 관계를 나타내며, 열전도도는 전하에 의한 열전도도와 격자진동에 의한 열전도도의 합이며 전기전도도가 증가하면 전하에 의한 열전도도가 함께 증가하는 trade-off 관계 때문에 물리적 제한으로 각각의 계수들을 독립적으로 제어하는 것은 불가능하다. 즉, 이상의 두 경우의 trade-off 관계 때문에 3 조건을 동시에 만족시키는 소재의 개발은 이론적으로 불가능하다는 것이 일반적인 인식이다. 따라서 그림 4에서 보이는 것처럼 가장 높은 열전성능을 나타내는 반도체 특성의 소재가 일반적으로 많이 연구되고 있는 것을 알 수 있다. 일반 냉각/발전 기술을 대체할 수 있는 변환효율을 얻기 위해서는 소재의 ZT 값이 4.0 이상이 되어야 하지만 그림 5에 나타난 것처럼 지금까지 개발된 열전소재 중 변환효율이 높은 물

REFERENCES

- [5] G. A. Slack, *New materials and performance limits for thermoelectric cooling*, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D. M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 1995), pp. 407-440.
- [6] H. Jin, Y. Liu and R. Funahashi, *J. Mater. Res.* **26**, 1762 (2001).
- [7] H. Ohta, K. Sugiura and K. Koumoto, *Inorg. Chem.* **47**, 8429 (2008).
- [8] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **22**, 648 (2010).
- [9] C. B. Vining, *Nat. Mater.* **8**, 83 (2009).

Fig. 6. (a) Phonon glass and electron crystal (PGEC) concept and (b), (c) crystal structures of representative PGEC materials.

Fig. 7. Schematic illustration of density of states (DOS) as a function of energy for various dimensionality.

질들은 모두 ZT값이 2.0을 넘지 못하고 있다.^[9]

최근 trade-off 관계를 극복하여 소재의 성능지수를 향상시키기 위해 제시된 방안 중 활발히 연구되고 있는 세 연구 방향에 대해서 소개한다. 첫 번째로 1994년 Slack 교수에 의해 제시된 Phonon Glass and Electron Crystal(PGEC)로 널리 알려진 개념으로, 보통 유리와 같이 규칙적인 구조가 없는 물질들에서 나타나는 낮은 열전도도와 규칙적인 구조를 띤 결정에서 나타나는 높은 전기적 특성을 하나의 소재에서 이루어 높은 성능을 기대한다는 것이다.^[5] 이를 대표하는 물질로는 그림 6처럼 Skutterudite (CoSb₃, IrSb₃)와 나노크기의 케이지 구조를 띤 Clathrate (Sr₈Ga₁₆Ge₃₀) 등이 있으며 복잡한 결정구조를 지니는 물질들이 대부분이다. 따라서 복잡한 결정구조에 기인하는 낮은 열전도도 물질이면서 좋은 전기적 특성을 나타내는 소재를 개발하는 것이 하나의 큰 연구 방향이다.

두 번째로 전기적 특성을 결정하는 전기전도도와 제백계수의 trade-off 관계를 극복하기 위해 저차원성(Low dimensionality)을 이용하면 높은 제백계수와 높은 전기전도도를 동시에 얻을 수 있어 ZT값이 획기적으로 증가할 수 있다는 것이

Fig. 8. The record-high ZT of 2.4 in thermoelectrics achieved through 2-dimensional electron gas of oxide system.

1993년 MIT의 Hicks와 Dresselhaus에 의해 이론적인 연구결과가 발표되었다. 기본적으로 제백계수를 결정하는 물질상수는 에너지에 대한 전자의 상태밀도 기울기로서 그림 7에 나타난 바와 같이 벌크형태의 3차원 물질의 상태밀도에 비하여 2차원, 더 나아가 1차원에서 더 높은 기울기 값, 즉 높은 제백계수를 얻을 수 있다는 이론에 근거한 결과이다.^[10]

이와 관련해서는 PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe의 다층양자우물(Multiple-quantum-well, MQW) 구조를 제작하여 전하가 2차원 혹은 1차원적으로 나노스케일의 전도층에만 갇혀있는 형태를 실현시켜 거대 제백계수화를 현실화시키고자 하는 연구가 실행되었다. 그러나 Hicks와 Dresselhaus가 제시한 이론 연구를 가장 잘 증명해서 보여주는 실험적 연구로는 2차원 전자가스(2-dimensional electron gas, 2DEG)가 나노두께로 형성됨에 따른 거대 제백계수 실현을 들 수 있다. 이러한 2DEG 효과는 그림 8에 나타난 산화물 시스템에서 실현되었다. 절연체인 SrTiO₃ 기판 위에 TiO₂를 펄스레이저 증착법에 의해 적층시키면 두 물질의 계면에서 0.3 nm 두께로 2DEG가 형성되어 벌크 SrTiO₃의 제백계수보다 10배 정도 높은 값을 나타냈다. 그 결과 ZT값은 실온에서 2.4로 매우 높은 값을 나타내었다.^[11] 또한, 절연체인 SrTiO₃와 전도체인 Nb-doped SrTiO₃를 주기적으로 적층시킨 초격자(Superlattice) 구조에서도 제백계수가 상온에서 벌크 SrTiO₃의 제백계수보다 5배 높게 나타났고 900 K 정도의 고온에서도 초격자구조는 붕괴되지 않으며 거대 제백효과가 유지되는 것으로 확인되었다. 그러나 이러한 2DEG와 초격자는 나노스케일에서만 그 효과가 증명되었고 나노두

REFERENCES

- [10] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **53**, 10493 (1996).
- [11] H. Ohta, S. W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, Nat. Mater. **6**, 129 (2007).

계의 박막형태로만 국한되는 단점이 있어서 실제 모듈을 제작하여 응용하기에는 어려움이 따른다. 따라서 2DEG와 초격자의 장점을 구현할 수 있는 벌크형태의 물질에 대한 연구가 열전 발전 기술에 있어서 중요하다고 할 수 있다.

나노구조체 열전소재 개발 연구

마지막으로 가장 활발히 진행되고 있는 연구는, state-of-the-art 열전소재를 나노구조체화시켜 벌크 형태의 물질보다 더 낮은 열전도도를 확보하고 동시에 나노구조체의 크기 및 결합 등을 제어함에 따라 전기적 특성이 저하되지 않도록 물질을 설계하는 연구이다.^[12] 기본적으로 이러한 연구에서는 나노구조 형태, 즉 나노입자, 나노와이어 및 나노플레이트 등으로 물질을 설계/합성하거나 여러 가지 결합, 즉입계, 석출물, 계면 등을 나노크기로 제어하여 낮은 열전도도를 얻는 것이 중요하다고 할 수 있다.

나노구조 형태의 물질 연구에서 가장 일반적인 것은 나노와이어(Nano-wire) 제조와 그 열전특성평가 연구이다. 2008년 보고된 실리콘 반도체의 나노와이어가 낮은 열전도도를 보임에 따라 높은 ZT값을 나타낸 연구결과가 나노구조형태 물질의 열전소재로서의 가능성을 보여준 대표적 사례라고 할 수 있다. 이를 기점으로 다양한 물질의 나노와이어 합성 및 열전 특성 평가에 대한 연구가 많이 진행되고 있으나 물질선택에 있어서 중요한 것은, 물질의 기본적인 포논 평균이동거리(phonon mean free path)보다 나노와이어의 직경이 짧아야 벌크형태의 물질보다 더 낮은 열전도도를 얻을 수 있다는 점이다. 그러나 최근의 연구에서는 나노와이어의 표면에서 발생하는 포논의 산란만으로도 낮은 열전도도가 얻어질 수 있다고 보고되고 있다. 이처럼 나노스케일에서의 정확한 열전특성 평가로 나노구조체의 표면 혹은 이종 물질간의 접합 또는 결합에 따른 계면의 역할에 대하여 확실한 정보를 얻고 이를 물질 설계에 적용하는 것이 매우 중요하기 때문에 나노스케일에서의 열전특성 평가방법에 대한 기술 개발도 열전 에너지변환 기술수준을 한 단계 끌어올리는 데 중요한 분야로 사료된다.

최근, 그림 9처럼 나노스케일 입자 크기의 분말로 제조한 열전소재는 일반 열전소재보다 고밀도의 결정입계(grain boundary)를 가지고 있어서 포논의 산란 증가를 통한 낮은 열전도도를 얻을 수 있다고 보고되었다. 또한, 기존 state-of-the-art 물질의 matrix 내에 다른 화학 조성을 가지는 석출물(Precipitates)을 생성시키면 기존물질과의 계면에서 포논의 산란이 발생하여 낮은 열전도도로 ZT값을 증가시킬 수 있다는 연구결과가 보고되었다. 이러한 연구들의 결실로 오랫동안 열전소재 연구의 목표였던 벌크형태의 열전소재에서 2.0 이상의

Fig. 9. Strategies for nanostructured thermoelectric materials to reduce thermal conductivity.

ZT값이 얻어지게 되었다. 현재, 중온용 열전소재인 Pb-Te 시스템에서만 800 K에서의 ZT값이 2.0을 넘는데 성공하였으나 나노구조체를 활용한 저온용 Bi-Te 시스템 및 기타 고온용 열전소재 등에서도 ZT값이 2.0을 넘을 수 있을 것으로 기대되고 있다.

1950년대 이후 다양한 방식으로 연구되어 왔던 열전 에너지 변환 기술은 1990년대부터 나노기술의 도약으로 열전소재의 에너지 변환 효율인 ZT값이 2.0을 넘어서는 등 새로운 장이 열리고 있다. 그러나 대체 에너지로서 열전에너지 변환기술을 활용하기 위해서는 현존 에너지 변환시스템의 효율에 미치지 못하는 치명적인 약점 등 해결해야 할 문제가 산적해 있다. 특히 변환효율에 대한 높은 소재의존도는 근본적으로 해결되어야 할 문제로 이를 위해 태양 광 발전과의 하이브리드 시스템 개발에 대한 연구가 진행되고 있다고 할 수 있다.

그러나 열전에너지 변환메커니즘의 중요한 두 요소인 전자와 포논의 이동에 대한 자유로운 제어기술 개발이 이루어지지 않는 한 근본적인 해결은 요원한 것으로 생각된다. 따라서 본 연구팀에서는 기존 열전소재들과 새롭게 개발되고 있는 나노구조 물질들의 조합, 빛과 압력 등의 외부요인에 따른 전자와 포논의 이동 제어, 나노스케일에서의 열전특성 평가 기술 개발을 통해 획기적인 열전 변환 메커니즘을 제시할 수 있도록 연구 개발 중에 있다. 이를 통해 가까운 미래에 열전소재의 성능지수, ZT값이 3.0을 넘어 4.0 이상이 실현되고 열전 에너지 변환 시스템의 효율이 40% 이상이 실현되기를 기대한다.

본 논문은 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구임 (No. 20124010203270).

REFERENCES

- [12] Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen and Z. Ren, Adv. Funct. Mater. **20**, 357 (2010).