

전기화학 열전지의 연구 개발 동향

강준식¹ · 김경구² · 이호춘^{2*}

¹대구경북과학기술원 기초학부,

²대구경북과학기술원 에너지공학전공

(2019년 7월 5일 접수 : 2019년 8월 2일 수정 : 2019년 8월 4일 채택)

R&D Trends of Thermoelectrochemical Cells

Junsik Kang¹, Kyunggu Kim², and Hochun Lee^{2*}

¹School of Undergraduate Studies, DGIST, Daegu 42988, South Korea

²Department of Energy Science and Engineering, DGIST, Daegu 42988, South Korea

(Received July 5, 2019 : Revised August 2, 2019 : Accepted August 4, 2019)

초 록

중저온 (<200°C) 폐열은 중요한 청정 에너지원이다. 폐열 활용 방안 중 가장 대표적인 것은 열전기술이나, 최근 전기화학 열전지가 열전소자의 대안으로 주목받고 있다. 전기화학 열전지의 기전력은 산화/환원 전극 전위의 온도 의존성에 의해 발생하며, 출력 특성은 전기화학 반응에 수반되는 동역학과 물질 이동 과전압에 의해 결정된다. 전기화학 열전지는 열전소자보다 비용 및 설계 유연성이 장점이지만, 열전소자에 비해 낮은 열-전기 변환 효율로 인해 응용 범위가 제한되어 왔다. 하지만 최근 새로운 전해질과 전극을 적용하여 전기화학 열전지의 성능을 크게 향상할 수 있음이 보고되고 있다. 이 총설은 전기화학 열전지용 산화/환원쌍, 수계/비수계 전해질과 첨가제, 전극 물질 및 전지 설계 측면에서 최근 연구 동향을 소개한다.

Abstract : Most of low-grad heat (< 200°C) generated from industrial process and human body, is abandoned as waste heat. To harvest the waste heat, the thermoelectrics (TE) technology has been widely investigated so far. However, TE suffers from poor performance and high material cost. As an alternative to the TE device, the thermoelectrical cell (TEC) is gaining growing attention these days. The TEC features several advantages such as high Seebeck coefficient, low cost and design flexibility compared to TE, but its commercial viability was limited by its low heat-to-electricity conversion efficiency. However, recent reports have demonstrated that the performance of TEC can be markedly improved by employing novel electrode/electrolyte materials and by optimizing cell design. This article summarizes the recent progress of TECs in terms of the redox couples, electrolyte solvents and additives, electrode materials and cell design.

Keywords : Thermoelectrochemical Cell, Thermogalvanic Cell, Thermal Energy Harvesting, Waste Heat, Redox Couple, Seebeck

1. 서 론

산업 공정, 지열, 인체 등에서 발생하는 중저온

(<200°C) 폐열은 매우 풍부한 청정 에너지원이다. 폐열을 전기 에너지로 변환하는 대표적인 방법은 열전소자 (Thermoelectrics)를 이용하는 것이다. 열전소자는 P형과 N형 반도체 쌍으로 구성되며, 반도체 양단에 온도 차이가 주어지면 반도체 내부의 전자와 양공

*E-mail: dukelee@dgist.ac.kr

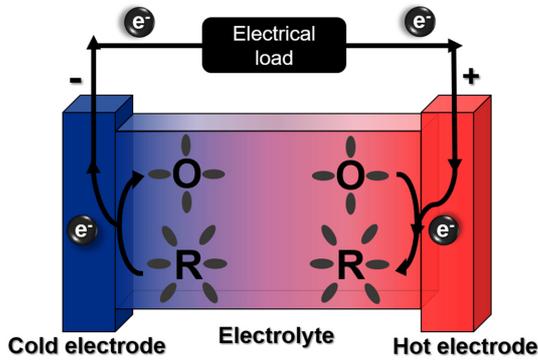


Fig. 1. Scheme of the TEC with positive Seebeck coefficient.

이 고온부에서 저온부로 확산되어 기전력이 발생하는 원리에 기반한다.¹⁾ 이 현상을 Seebeck effect라고 하며, 단위 온도 차이당 유도되는 전위차를 Seebeck coefficient ($S_e = \Delta E/\Delta T$, $V K^{-1}$)로 정의한다. 하지만 열전소자는 $\mu V K^{-1}$ 수준의 낮은 S_e 와 높은 소재 및 공정 비용의 문제를 안고 있다.¹⁾ 최근 연구되고 있는 전기화학 열전지 (Thermoelectrochemical cell, 이하 TEC)는 열전소자와 비교하여 $mV K^{-1}$ 수준의 비교적 높은 S_e 와 낮은 제조 단가, 전지 설계의 유연성이 장점이다.²⁾ 이 총설에서는 TEC의 작동 원리를 소개하고, 산화/환원쌍, 전해질과 첨가제, 전극 물질, 전지 설계 측면에서의 최근 연구 동향을 소개한다.

2. 본 론

2.1 전기화학 열전지의 작동 원리

TEC는 두 개의 동일한 전극과 산화/환원쌍을 포함하는 전해질로 구성된다 (Fig. 1).

두 전극에 온도 차이가 주어지면 전극/전해질의 전기화학적 평형이 이동하여 두 전극 사이에 전위차가 형성된다. 이때 전위차는 Gibbs 자유 에너지 관계를 통해 산화/환원 반응 엔트로피 (ΔS_{rxn})와 연관된다.

$$\Delta G_{rxn} = -nFE = \Delta H_{rxn} - T\Delta S_{rxn} \quad (1)$$

n 은 반응에 참여하는 전자의 수, F 는 패러데이 상수, E 는 전지 전위, ΔH_{rxn} 은 산화/환원 반응 엔탈피이다. 일반적인 환원 반응에 대하여 S_e 는 다음과 같다.^{2,3)}

$$O + ne^- \rightarrow R \quad (2)$$

$$S_e = \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_{t=\infty} = \frac{(S_R + \hat{S}_R) - (S_O + \hat{S}_O) - n\bar{S}_e}{nF} \quad (3)$$

식 (3)에서 S 는 분몰 엔트로피 (Partial molar entropy), \hat{S} 는 이스트만 엔트로피 (Eastman entropy), \bar{S}_e 는 이동하는 전자가 전달하는 엔트로피이며, $t = \infty$ 는 충분한 시간이 흐른 후 시스템이 정상 상태 (Steady state)에 도달했음을 의미한다. 온도가 다른 두 전극 주변에서 화학종의 확산성 차이는 용액 내에서 화학종의 농도 기울기를 만든다 (Soret effect). 농도 기울기가 완전히 형성되면 시스템은 정상 상태에 이른다. 정상 상태에서의 물질 전달은 초기보다 저하되어 S_e 가 다소 감소하지만, 일반적으로 무시할 수 있는 수준이다. \hat{S} 와 \bar{S}_e 는 S 와 비교하여 매우 작은 값이다.³⁾ 그 결과, 식 (3)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_e \approx \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_{t=0} = \frac{S_R - S_O}{nF} = \frac{\Delta S_{rxn}}{nF} \quad (4)$$

모든 산화/환원쌍에 대해 용매와 산화/환원쌍이 안정한 온도 범위 내에서 $\Delta T-V_{oc}$ 그래프는 선형적으로 나타난다. 실험적으로 S_e 는 한 쪽 전극 주변의 온도를 유지한 상태에서 다른 쪽 전극 주변의 온도를 변화시키며 (ΔT) 개방 회로 전압 (Open circuit voltage, V_{oc})을 측정하여 얻는다 (Fig. 2a). S_e 의 부호는 ΔS_{rxn} 에 의해 결정되며 음의 부호인 경우 p형, 양의 부호인 경우 n형 TEC로 구분된다.⁴⁾ TEC 구성 요소의 열화가 없다면, TEC는 온도 차이가 존재하는 한 지속적으로 전기를 생산할 수 있다.

TEC의 열-전기 변환 효율 (Power conversion efficiency, Φ)은 TEC가 생산할 수 있는 최대 전력과 TEC에 인가된 열에너지 공급 속도의 비율로 정의된다.²⁾

$$\Phi(\%) = P_{max} / \left[\kappa A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) + I \Delta T \Delta S / nF \right] \quad (5)$$

식 (5)에서 κ 는 전해질의 열 전도도, A 는 전극 면적, $(\partial T/\partial x)$ 는 전극 간의 온도 기울기, I 는 전류이다. 분모의 두 항은 고온 전극에서 저온 전극으로 전해지는 시간당 열에너지와 산화/환원 반응열을 나타낸다. 최대 전력 (P_{max})은 V_{oc} 와 단락 전류 (Short circuit current, I_{sc})에 의해 결정된다. V_{oc} 는 ΔS_{rxn} 을 따르며, I_{sc} 는 V_{oc} 와 내부 저항 (Internal resistance, R_{int})에 의해 결정된다. R_{int} 는 전지 구성 요소의 Ohmic 저항 (Ohmic resistance, R_{ohm}), 물질 전달 저항 (Mass transport resistance, R_{mt}) 및 활성화 저항 (Charge transfer resistance, R_{ct})으로 구성된다.²⁾

$$R_{int} = R_{ohm} + R_{mt} + R_{ct} \quad (6)$$

R_{ohm} 은 주로 전해질의 이온 전도도, R_{mt} 는 산화/환원

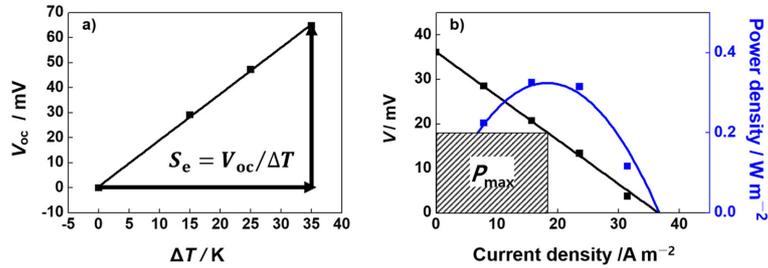


Fig. 2. a) ΔT - V_{oc} curve, b) I - V curve (black) and I - P curve (blue) with P_{max} (shaded area) of $Fe^{2+/3+}$ based TEC system.

쌍의 확산 및 대류에 의한 물질 이동, R_{ct} 는 전극/전해질 계면에서 산화/환원 반응 동역학 (Kinetics)과 관련이 있다. 통상의 TEC 구동 조건에서 R_{int} 는 R_{ohm} 이 지배적이므로 I - V 관계가 선형적이다. P_{max} 는 I - V 곡선 아래에서 그릴 수 있는 사각형의 최대 면적 ($V_{oc} \times I_{sc}/4$)에 해당한다(Fig. 2b). 카르노 기관 (Carnot engine) 대비 TEC의 효율(Φ)은 다음과 같이 나타낸다.²⁾

$$\Phi_r(\%) = \{P_{max}/[\kappa A(\partial T/\partial x)]\}/(\Delta T/T_H) \quad (7)$$

고효율 TEC 구현을 위해서는 높은 S_e 와 이온 전도도, 낮은 R_{int} 와 열 전도도 특성을 나타내는 전해질 개발이 필수적이다. 아울러 열 및 물질 전달 측면에서 전지 구조의 최적화가 요구된다.

2.2 산화/환원쌍

TEC 전기화학 반응에 수반되는 ΔS_{rxn} 에 영향을 미치는 요인은 (1) 산화/환원종의 구조 차이, (2) 산화/환원쌍과 용매의 상호 작용으로 구분된다.^{5,6)} $3I\Gamma_3$ 는 산화/환원 반응에서 반응물의 구조가 변하는 대표적인 산화/환원쌍이다.⁵⁾ 하나의 I_3 가 세 개의 Γ 로 환원되면서 분자의 개수가 증가하고 엔트로피가 증가한다. 산화/환원쌍의 유효 반지름 (r)과 전하 (Z)는 용매 분자와의 상호 작용을 결정하는 주요 인자로서 Born의 연속 유전체 (Born continuum dielectric) 모델에 의해 다음의 관계를 가진다.⁷⁾

$$\Delta S_{rxn} = \frac{e^2 N}{2 \epsilon T} \left(\frac{d \ln \epsilon}{d \ln T} \right) \left(\frac{Z_{ox}^2}{r_{ox}} - \frac{Z_{red}^2}{r_{red}} \right) \quad (8)$$

위 식에서 e 는 기본 전하, N 은 아보가드로 수, ϵ 은 정적 유전 상수 (Static dielectric constant), T 는 온도이다. r 은 금속 착물 (ML_6)에서 세 축 길이 ($d_i = L_i - M - L_i$)의 기하 평균을 이용한다 ($2r = (d_x d_y d_z)^{1/3}$). 금속 염의 음이온이 수용액 상에서 금속 착이온과 이온쌍 (Ion pair)을 형성하여 물 분자 대신 리간드로서

작용하는 경우, 유효 전하가 감소하고 식 (8)에 의해 ΔS_{rxn} (즉, S_e)이 감소한다. 리간드의 전하가 중성인 경우에는 더 작은 크기의 리간드를 사용하여, 착물의 유효 전하를 증가시켜 ΔS_{rxn} 을 증가시킬 수 있다. 또한, 음이온의 짝산을 첨가하여 리간드로 작용하는 물 분자의 자동 이온화 (Self-ionization)를 억제하여, 유효 전하의 감소를 방지함으로써 큰 ΔS_{rxn} 을 유지할 수 있다.^{6,8)} Al-Masri 등의 연구에서는 작은 반지름, 적은 자리 배위, 낮은 전하 비편재화 성질의 리간드를 보유한 코발트 착물이 높은 S_e 를 나타냈다.⁹⁾

아래 Table 1은 대표적인 TEC 산화/환원쌍을 나타낸다.

수계 전해질을 이용한 TEC에서는 철 이온 기반 산화/환원쌍이 광범위하게 연구되어 왔다. $Fe^{2+/3+}$ 의 S_e 의 크기는 리간드에 따라 0.2 mV K^{-1} 에서 2.9 mV K^{-1} 까지 보고되고 있다 (Table. 1). 특히 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 는 높은 S_e (-1.43 mV K^{-1}), 우수한 안정성, 그리고 빠른 산화/환원 동역학이 장점이다. 현재 비수계 전해질 기반 TEC에서 가장 높은 S_e 는 $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ 의 $+2.19 \text{ mV K}^{-1}$ 로 보고되었다.

금속 이온/금속쌍에 기반한 TEC도 활발히 연구되고 있다. 대부분의 금속 이온/금속쌍에서는 금속 이온이 금속 격자에 고정되어 발생하는 엔트로피 감소보다 금속 이온에 배위된 용매 분자들이 자유 용매가 됨으로써 증가하는 엔트로피가 더 크므로 양의 ΔS_{rxn} 을 나타낸다. 하지만 금속 이온/금속쌍 TEC는 저온부의 금속 전극이 산화 용해 반응에 의해 소모되므로 TEC의 작동을 지속하기 위해서 주기적으로 온도차의 방향을 변환해야 하는 문제점이 있다.

S_e 의 농도 의존성은 산화/환원쌍에 따라 다르지만 대체로 전해질의 이온 강도 (Ionic strength)가 0.2 M 이상일 때, 농도가 증가할수록 S_e 가 감소한다.^{6,8)} 높은 염 농도에서는 이온쌍 형성과 용액 점도 증가로 인해 전해질의 이온 전도도가 감소하며, 이온의 용매화에 참여할 수 있는 용매 분자의 절대량이 감소하기 때문이다.¹⁰⁾

Table 1. Seebeck coefficients of combinations of various redox couples, solvents and electrodes.

Salts	Redox couples	Electrodes	$S_e / \text{mV K}^{-1}$ (respectively)	Year	Ref.
CuSO ₄	0.01–0.1 M Cu(s)/Cu ²⁺ in water	Cu	+0.63–+0.84	2013	28
[NH ₄] ₂ /Fe(SO ₄) _{2/2} , Fe _{1/2} (SO ₄) _{1/3} , Fe(CF ₃ SO ₃) _{2/3} , Fe(NO ₃) _{2/3}	0.2 M Fe ^{2+/3+} in water	Au	+0.18, +0.29, +1.34, +1.35	2018	6
K _{3/4} Fe(CN) ₆	0.1 M Fe(CN) ₆ ^{4-/3-} in 0.5 M K ₂ SO ₄ (aq)	Pt	-1.4	1976	29
Not stated	0.4 M Fe(CN) ₆ ^{4-/3-} in 20 wt% methanol added water	Pt	-2.9	2017	14
LiFSI	0.5–3.0 M Li(s)/LiFSI in 1G ^a	Li	+2.20–+1.60	2018	10
I ₂ , LiI	0.4 M 3I ⁻ /I ₃ ⁻ in water, MPN, [C ₂ mim][BF ₄], [C ₂ mim][NTf ₂] ^{b,c}	Pt	+0.53, +0.34, +0.26, +0.15	2011	5
Co(bpy) ₃ (NTf ₂) ^{2/3 d}	0.01 M Co(bpy) ₃ ^{2+/3+} in MPN	Pt	+2.19	2013	30
Co(bpy) ₃ (NTf ₂) ^{2/3}	0.1 M Co(bpy) ₃ ^{2+/3+} in [C ₂ mim][B(CN) ₄]	Pt	+1.64	2016	15

^a1G = Dimethoxyethane, ^bC₂mim = 1-Ethyl-3-methylimidazolium, ^cNTf₂ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, ^dbpy = 2,2'-Bipyridine

2.3 전해질 특성

2.3.1 비수용액 기반 전해질

수계 전해질은 비수용액에 비해 높은 이온 전도도와 환경 친화적 특성을 보이지만, 작동 온도 범위가 0–100°C로 제한된다. TEC의 작동 온도 범위를 확장하고, 새로운 산화/환원쌍과 전해질 조합을 발견하기 위해서 다양한 유기 용매나 이온성 액체 (Ionic liquid, IL)가 연구되고 있다. Taheri 등에 따르면, [Co(bpy)₃][BF₄]_{2/3}의 S_e 는 물 (+1.21 mV K⁻¹)보다 Methoxypropionitrile (MPN, +1.96 mV K⁻¹)에서 더 높았다.¹¹ IL은 낮은 증기압, 비인화성, 열 안정성, 넓은 전기화학적 안정성 (Electrochemical window)이 특징이지만, 점도가 높으며 이온 전도도가 낮다.¹² 용액의 점도 (η)와 용액 내 이온의 이동도 (u)의 관계는 다음과 같다.¹³

$$u = |z|e/6\pi\eta r \quad (9)$$

z 는 이온의 전하량, e 는 기본 전하, r 은 이온의 반지름을 뜻한다. 용액의 점도가 높으면 이온의 이동도가 감소하여 물질 전달이 저하된다.

용매의 단점을 보완하고, 용매화 특성에 변화를 주기 위해 다른 특성의 용매를 혼합하는 방법이 연구되고 있다. Kim 등에 따르면, 메탄올이 20 wt% 혼합된 Fe(CN)₆^{4-/3-}(aq)에서 용매화층의 재배열이 더 크게 발생하여 S_e 가 -1.43 mV K⁻¹에서 -2.9 mV K⁻¹로 향상되었다.¹⁴ Lazar 등은 유기 용매와 IL의 혼합물에서 [Co(bpy)₃]^{2+/3+} 기반 TEC의 성능을 조사했다.¹⁵ MPN과 [C₂mim][B(CN)₄] 혼합물에서 유기 용매의 함량이 증가할수록 S_e 와 확산 계수는 증가하며, 이온 전도도

는 50 vol%에서 최댓값을 나타냈다. 두 용매의 비율에 따른 V_{oc} 와 확산 계수, 이온 전도도에 상응하는 과전압 (R_{mt} , R_{ohm})의 변화에 의해 P_{max} 는 MPN: [C₂mim][B(CN)₄] = 3:1 (v/v)에서 나타났다. 이 혼합 용매를 사용한 TEC의 P_{max} (776 mW m⁻², 0.158 mW m⁻² K⁻²)는 MPN (220 mW m⁻²)과 [C₂mim][B(CN)₄] (450 mW m⁻²)보다 높았다.

2.3.2 전해질 첨가제

전해질에 첨가제를 도입하여 산화/환원쌍의 ΔS_{rxn} 을 변화시키거나 전지의 출력 성능을 개선할 수 있다. Duan 등은 나노겔을 첨가하여 3I⁻/I₃⁻의 ΔS_{rxn} 의 부호를 변화시켰다.¹⁶ Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) 나노겔은 고온에서 소수성, 저온에서 친수성을 띤다. 고온 전극 주변에서 PNIPAM 나노겔은 상대적으로 소수성인 I₃⁻를 포획하여 기존의 환원 반응을 억제하고 역반응을 일으킨다. 그 결과 S_e 가 +0.71 mV K⁻¹에서 -1.91 mV K⁻¹로 전환되었다. Salazar 등은 탄소나노튜브를 고용하여 IL 기반 TEC의 성능을 향상했다.¹⁷ Multi walled carbon nanotube (MWCNT)는 낮은 함량에서 용액 내 연결망 (Percolated network)을 형성하며 전극 사이에 형성된 전기장의 반대 방향으로 분자 내부 전하가 유도되어 용액 내 전하 분극을 해소한다. IL 양이온은 MWCNT와 상호 작용하여 IL 이온쌍의 해리를 촉진하고 IL 음이온의 확산성이 증가한다.

2.3.3 준고체 전해질

준고체 전해질 (Quasi-solid-state electrolyte)은 액체와 고체 전해질의 대안으로 연구되고 있다. 겔-고분자 형태의 준고체 전해질은 전해액과 고분자의 복합

체로서 누액의 우려가 없고, 낮은 열 전도도와 고체 전해질 대비 우수한 이온 전도 측면에서 플렉서블/웨어러블용 TEC에 적합하다.¹⁸⁾ 전해질의 낮은 열 전도도는 좁은 전극 간격에서 충분한 온도 기울기를 만들 수 있으며, 물질 이동과 전기 구조면에서 유리하다. 고분자로는 Polyvinylidene difluoride (PVDF)¹⁸⁾, Cellulose¹⁹⁾, Polyvinyl alcohol (PVA)⁴⁾ 등이 사용된다.

Jin 등은 Cellulose 기반 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}(\text{aq})$ 전해질을 TEC에 적용하였다.¹⁹⁾ Cellulose 전해질을 고용했을 때, S_e 는 -1.4 mV K^{-1} 에서 -1.32 mV K^{-1} 로, P_{max} 는 18 mW m^{-2} ($0.08 \text{ mW m}^{-2} \text{ K}^{-2}$)에서 14 mW m^{-2} ($0.06 \text{ mW m}^{-2} \text{ K}^{-2}$)로 감소하였다. S_e 의 변화는 미미하지만 산화/환원 이온의 수화층 재배열이 Cellulose의 영향으로 풀이되며, P_{max} 의 감소는 고체화에 의한 물질 전달 저하 때문으로 설명된다. Taheri 등은 수계, $\text{MPN-Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ TEC와 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}(\text{aq})$ TEC의 S_e 를 액체 전해질과 Cellulose 전해질에서 비교했다.¹³⁾ 준고체 전해질의 S_e 는 모두 고체화 이전과 비슷하거나 조금 작았다. $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ 의 확산 계수는 고체화 이전보다 50%, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 는 20% 감소했다. 또한 액체 전해질 TEC의 전극 간격의 10%에 해당하는 간격에서, $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ 준고체 전해질은 30% 수준의 P_{max} 를, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 는 50% 수준의 P_{max} 를 나타냈다.

2.4 전극 물질

초기 TEC 연구는 주로 백금과 같은 귀금속 전극을 사용하였다. 최근에는 고가의 백금을 대체하기 위해, 기능성 탄소를 중심으로 넓은 전기 활성 표면적을 통해 R_{ct} 를 최소화하는 저렴한 전극 물질이 연구되고 있다. Hu 등은 MWCNT bucky paper를 이용했다.²⁰⁾ MWCNT bucky paper 전극을 고용한 TEC는 P_{max} 가 백금 전극보다 33%, Graphite 전극보다 77% 높았으며 S_e 는 차이가 없었다. Romano 등은 Single walled carbon nanotube (SWNT)와 Reduced-graphene

oxide (rGO)를 전극 물질로 사용했다.²¹⁾ SWNT와 rGO를 혼합하면 SWNT의 비틀림을 개선하고, 다공성을 향상시킬 수 있다. SWNT-rGO 전극을 고용한 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}(\text{aq})$ TEC의 P_{max} 는 Pt 전극 (210 mW m^{-2})보다 55% 증가한 327 mW m^{-2} ($0.34 \text{ mW m}^{-2} \text{ K}^{-2}$)로 나타났다. Im 등은 에어로겔 기반의 CNT를 전극으로 고용하여 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}(\text{aq})$ TEC에서 3.95%라는 높은 Φ_r (6.6 W m^{-2} ; $2.53 \text{ mW m}^{-2} \text{ K}^{-2}$)을 달성했다.²²⁾ 에어로겔 기반의 CNT는 잘 정렬된 다공성 구조로 큰 표면적을 가지며 이온의 이동에 유리하다. 전극의 전기 촉매적 성질은 전해질의 산화/환원쌍과 밀접한 관련이 있으므로 TEC 시스템에 맞추어 최적화가 필요하다.

2.5 전지 설계

2.5.1 전지 모델링

Abraham 등은 전기 화학의 방정식을 이용하여 과전압을 설명하는 모델을 발표했다.²³⁾ 산화/환원 반응에 참여하는 전자의 수, 전극의 온도, 전극 면적, 교환 전류, 확산층 (Diffusion layer)의 두께, 화학종의 농도, 확산 계수, R_{ohm} , S_e 를 이용하여 $I-V$, $P-V$ 특성을 예상할 수 있다. 또한 교환 전류와 제한 전류의 비율 (i_0/i_{lim})이 10보다 큰 경우 물질 전달 과정이, 반대의 경우에는 전하 이동 과정이 전류에 크게 영향을 미치는 것을 밝혀냈다. Salazar 등은 TEC 시스템의 모델링을 통해 대류 현상에 의한 물질 이동이 전지 성능에 미치는 영향을 조사했다.²⁴⁾ 모델링 결과, 대류가 존재할 때 P_{max} 는 8배 증가하며, 대류로 인한 열 전달은 1.5배 증가했다. 즉, 대류를 통한 물질 전달 효과가 열 전달에 의한 TEC의 효율 감소를 증가한다.

2.5.2 전지 배향과 전극 간격

TEC에서 두 전극의 온도 차이에 의한 전해질의 대류는 전지 내부에서 산화/환원쌍을 전극으로 전달한다. 대

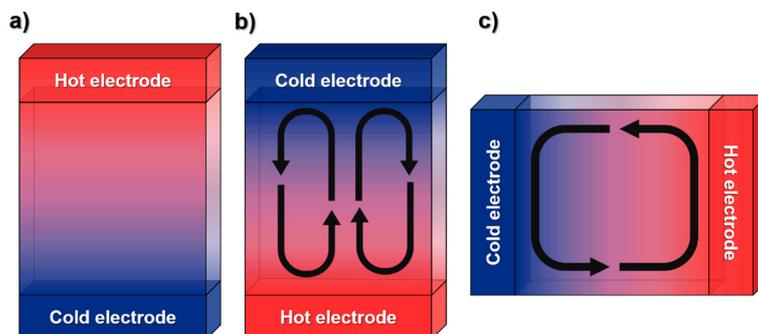


Fig. 3. Schematics of convection flow in TEC with different cell orientations.

류 현상은 전지의 배향이나 전극 간격의 영향을 받는다.

고온 전극이 저온 전극 위에 있는 경우에 대류 현상이 일어나지 않으며, 고온 전극이 아래에 있거나, 두 전극이 수평으로 놓여있는 경우에는 대류가 발생한다 (Fig. 3).²⁵⁾ 대류 현상이 없으면 물질 이동은 농도 차이에 의한 확산과 전기영동, 소렛 효과에 의해 일어난다. 소렛 효과는 물질 이동을 저해하여 R_{mt} 를 증가한다. 반대로 대류가 발생하면 R_{mt} 가 감소하고, I 와 P_{max} 가 증가한다. TEC의 효율에 미치는 대류의 영향은 열 전도도와 이온의 확산 계수 비 (κ/D)를 따른다.²⁴⁾ 전극 간격이 증가하면 온도 기울기가 감소한다. 그에 따라 이온의 확산성이 감소하여 대류의 영향이 커진다. 다만, 전극 간격과 함께 늘어난 전해질의 부피는 R_{ohm} 을 증가시킨다. 그 결과, 최적 간격까지는 열 전달과 전력이 감소하지만 Φ 은 증가하며, 전극 간 거리가 그보다 더 멀어질 경우 Φ 도 함께 감소한다.

2.5.3 분리막

TEC 내부 전해질을 통해 일어나는 열 전달은 전극 간 온도 차이를 감소시킨다. Hasan 등은 전해질에 분리막 (Thermal separator)을 도입하여 전해질을 통한 열 전달을 억제했다.²⁶⁾ 전극 간격이 20 mm인 $3Tl_3$

TEC에 0.2 mm PVDF 분리막을 두 전극의 가운데에 두었을 때, P_{max} 가 이전보다 4배 이상 증가했다. 또한 외부에서 주어진 온도 차이 ($\Delta T = 12$ K)에 대해서, 분리막을 고용한 전지의 두 전극의 실제 온도 차이 ($\Delta T = 1/S_c$; $\Delta T = 8.8$ K)는 분리막이 없을 때 ($\Delta T = 2.7$ K)보다 더 크게 나타났다. Zhang 등은 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ TEC에 Cellulose와 면직 분리막을 각각 저온 전극에 붙였다.²⁷⁾ 연구진은 전극 간격이 2.6 mm인 TEC에 2 mm Cellulose sponge를 고용하여 P_{max} 를 5.4 W m^{-2} 에서 10.6 W m^{-2} 로, 0.2 mm 면직 분리막을 고용하여 11.0 W m^{-2} 로 증가했다. 분리막이 저온 전극에 붙어있을 때 나타나는 전력 증가는 큰 온도 차이와 열원에서 분리막 이전까지 전달된 열이 이온의 빠른 확산을 돕기 때문이다. 분리막의 최적 위치는 전해질과 분리막의 열 전도도와 이온 전도도에 따라 다르다. 전해질을 함유한 분리막은 전해질 용매보다 이온 전도도가 낮아 P_{max} 를 감소시키므로 분리막의 두께도 함께 고려되어야 한다.

2.5.4 TEC 모듈

TEC의 출력 전압은 낮지만, 다수의 TEC를 직렬/병렬 연결하여 높은 전압과 출력을 얻을 수 있다 (Fig. 4).

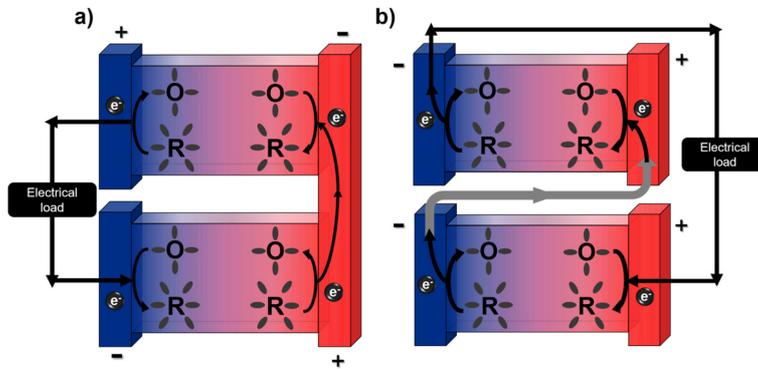


Fig. 4. Schematics of a) series connection of p-type cell (upper) and n-type cell (lower), b) series connection of two p-type cells.

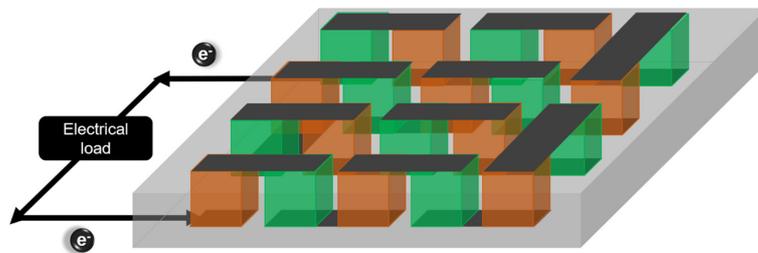


Fig. 5. Scheme of series connected TEC array.

Yang 등은 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ TEC와 $\text{Fe}^{2+/3+}$ TEC를 직렬 연결했다.⁴⁾ PVA 기반 전해질에서 두 산화/환원쌍의 S_e 는 각각 -1.21 mV K^{-1} , $+1.02 \text{ mV K}^{-1}$ 이며, 전지쌍 59개를 직렬 연결하여, $\Delta T = 12 \text{ K}$ 에서 0.85 V 를 얻었다. 다만 전지 연결 시 발생하는 접촉 저항으로 인해 S_e 는 0.6 mV K^{-1} 에 불과했다. Zhang 등은 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ TEC ($S_e = -1.43 \text{ mV K}^{-1}$)와 $\text{Fe}(\text{SO}_4)/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ TEC ($S_e = +0.5 \text{ mV K}^{-1}$) 각 14개를 연결한 기판 4개를 이용하여 $\Delta T = 21 \text{ K}$ 에서 2.18 V 를 달성했다.²⁷⁾

3. 맺음말

최근 진행된 연구들을 통해서 TEC의 열-전기 변환 출력 및 효율이 크게 향상되었다. TEC 성능 개선을 위해서는 산화/환원 반응에 수반되는 엔트로피 변화를 극대화하여 S_e 를 높이고, 내부 저항요소와 전기화학 반응의 과전압을 최소화하여야 하며, 이러한 기준에 부합하는 전해질/전극 조합의 개발이 필요하다. 수계 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 는 우수한 가역성 및 물질 이동 특성으로 TEC 연구에 광범위하게 적용되어 왔으며, 이를 적용한 전극 소재와 전지 구조 설계의 최적화 연구가 활발히 진행되어 왔다. 하지만, TEC의 작동 온도 범위 확장과 새로운 산화/환원쌍 개발을 위해 비수계 전해질 연구가 필수적이다. 다만, 비수계 전해질의 낮은 물질 전달을 해소하는 방법이 병행되어야 한다. 아울러 백금 전극의 대안으로서 나노 구조의 탄소 전극을 중심으로 새로운 전극 개발이 활발히 연구되고 있다. 탄소 전극은 저비용, 높은 표면적, 다양한 형태의 가능성으로 이점을 갖는다. 현재까지 대부분의 TEC 연구는 실험적 조사에 초점을 맞추고 있으며 관련 모델링 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 전지 구성 요소들의 정량적인 관계를 밝히는 것은 실험을 단축하며, 전지의 성능을 설명하고 예측할 수 있다. 모델링은 TEC 발전에 기여할 잠재력을 가지므로 관련 연구자의 참여가 독려된다.

Acknowledgement

이 논문은 한국연구재단 중견연구자 사업(NRF-2017R1A2B4004470)의 지원으로 이루어졌습니다.

References

1. A. R. M. Siddique, S. Mahmud and B. Van Heyst, 'A review of the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges' *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **73**, 730-744 (2017).
2. T. Quickenden and Y. Mua, 'A review of power generation in aqueous thermogalvanic cells' *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3985-3994 (1995).
3. J. Agar and W. Breck, 'Thermal diffusion in non-isothermal cells. Part 1.—Theoretical relations and experiments on solutions of thallos salts' *Transactions of the Faraday Society*, **53**, 167-178 (1957).
4. P. Yang, K. Liu, Q. Chen, X. Mo, Y. Zhou, S. Li, G. Feng and J. Zhou, 'Wearable thermocells based on gel electrolytes for the utilization of body heat' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 12050-12053 (2016).
5. T. J. Abraham, D. R. MacFarlane and J. M. Pringle, 'Seebeck coefficients in ionic liquids—prospects for thermo-electrochemical cells' *Chem. Commun.*, **47**, 6260-6262 (2011).
6. M. A. Buckingham, F. Marken and L. Aldous, 'The thermoelectrochemistry of the aqueous iron (ii)/iron (iii) redox couple: significance of the anion and pH in thermogalvanic thermal-to-electrical energy conversion' *Sustainable Energy & Fuels*, **2**, 2717-2726 (2018).
7. J. T. Hupp and M. J. Weaver, 'Solvent, ligand, and ionic charge effects on reaction entropies for simple transition-metal redox couples' *Inorg. Chem.*, **23**, 3639-3644 (1984).
8. N. Sutin, M. J. Weaver and E. L. Yee, 'Correlations between outer-sphere self-exchange rates and reaction entropies for some simple redox couples' *Inorg. Chem.*, **19**, 1096-1098 (1980).
9. D. Al-Masri, M. Dupont, R. Yunis, D. R. MacFarlane and J. M. Pringle, 'The electrochemistry and performance of cobalt-based redox couples for thermoelectrochemical cells' *Electrochim. Acta*, **269**, 714-723 (2018).
10. K. Kim and H. Lee, 'Thermoelectrochemical cells based on Li+/Li redox couples in LiFSI glyme electrolytes' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 23433-23440 (2018).
11. A. Taheri, D. R. MacFarlane, C. Pozo-Gonzalo and J. M. Pringle, 'Application of a water-soluble cobalt redox couple in free-standing cellulose films for thermal energy harvesting' *Electrochim. Acta*, **297**, 669-675 (2019).
12. M. Diaw, A. Chagnes, B. Carre, P. Willmann and D. Lemordant, 'Mixed ionic liquid as electrolyte for lithium batteries' *J. Power Sources*, **146**, 682-684 (2005).
13. A. J. Bard and L. R. Faulkner, 'Electrochemical methods', 66, John Wiley & Sons, New York (2001).
14. T. Kim, J. S. Lee, G. Lee, H. Yoon, J. Yoon, T. J. Kang and Y. H. Kim, 'High thermopower of ferri/ferrocyanide redox couple in organic-water solutions' *Nano Energy*, **31**, 160-167 (2017).
15. M. A. Lazar, D. Al-Masri, D. R. MacFarlane and J. M. Pringle, 'Enhanced thermal energy harvesting performance of a cobalt redox couple in ionic liquid-solvent mixtures' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 1404-1410 (2016).
16. J. Duan, B. Yu, K. Liu, J. Li, P. Yang, W. Xie, G. Xue,

- R. Liu, H. Wang and J. Zhou, 'PN conversion in thermogalvanic cells induced by thermo-sensitive nanogels for body heat harvesting' *Nano Energy*, **57**, 473-479 (2019).
17. P. F. Salazar, S. T. Stephens, A. H. Kazim, J. M. Pringle and B. A. Cola, 'Enhanced thermo-electrochemical power using carbon nanotube additives in ionic liquid redox electrolytes' *Journal of materials chemistry a*, **2**, 20676-20682 (2014).
 18. A. Taheri, D. R. MacFarlane, C. Pozo-Gonzalo and J. M. Pringle, 'Quasi-solid-State Electrolytes for Low-Grade Thermal Energy Harvesting using a Cobalt Redox Couple' *ChemSusChem*, **11**, 2788-2796 (2018).
 19. L. Jin, G. W. Greene, D. R. MacFarlane and J. M. Pringle, 'Redox-active quasi-solid-state electrolytes for thermal energy harvesting' *ACS Energy Letters*, **1**, 654-658 (2016).
 20. R. Hu, B. A. Cola, N. Haram, J. N. Barisci, S. Lee, S. Stoughton, G. Wallace, C. Too, M. Thomas and A. Gestos, 'Harvesting waste thermal energy using a carbon-nanotube-based thermo-electrochemical cell' *Nano Lett.*, **10**, 838-846 (2010).
 21. M. S. Romano, N. Li, D. Antiohos, J. M. Razal, A. Nattestad, S. Beirne, S. Fang, Y. Chen, R. Jalili and G. G. Wallace, 'Carbon nanotube-reduced graphene oxide composites for thermal energy harvesting applications' *Adv. Mater.*, **25**, 6602-6606 (2013).
 22. H. Im, T. Kim, H. Song, J. Choi, J. S. Park, R. Ovalle-Robles, H. D. Yang, K. D. Kihm, R. H. Baughman and H. H. Lee, 'High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes' *Nature communications*, **7**, 10600 (2016).
 23. T. J. Abraham, N. Tachikawa, D. R. MacFarlane and J. M. Pringle, 'Investigation of the kinetic and mass transport limitations in thermoelectrochemical cells with different electrode materials' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 2527-2532 (2014).
 24. P. F. Salazar, S. Kumar and B. A. Cola, 'Design and optimization of thermo-electrochemical cells' *J. Appl. Electrochem.*, **44**, 325-336 (2014).
 25. T. Quickenden and Y. Mua, 'The power conversion efficiencies of a thermogalvanic cell operated in three different orientations' *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3652-3659 (1995).
 26. S. W. Hasan, S. M. Said, M. F. M. Sabri, A. S. A. Bakar, N. A. Hashim, M. M. I. M. Hasnan, J. M. Pringle and D. R. MacFarlane, 'High thermal gradient in thermo-electrochemical cells by insertion of a poly (vinylidene fluoride) membrane' *Scientific reports*, **6**, 29328 (2016).
 27. L. Zhang, T. Kim, N. Li, T. J. Kang, J. Chen, J. M. Pringle, M. Zhang, A. H. Kazim, S. Fang and C. Haines, 'High Power Density Electrochemical Thermocells for Inexpensively Harvesting Low-Grade Thermal Energy' *Adv. Mater.*, **29**, 1605652 (2017).
 28. A. Gunawan, C.-H. Lin, D. A. Buttry, V. Mujica, R. A. Taylor, R. S. Prasher and P. E. Phelan, 'Liquid thermoelectrics: review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments' *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, **17**, 304-323 (2013).
 29. B. Burrows, 'Discharge behavior of redox thermogalvanic cells' *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 154-159 (1976).
 30. T. J. Abraham, D. R. MacFarlane and J. M. Pringle, 'High Seebeck coefficient redox ionic liquid electrolytes for thermal energy harvesting' *Energy & Environmental Science*, **6**, 2639-2645 (2013).