

고체전해질형 연료전지에서의 재료문제 (Materials problems in solid oxide fuel cells)

전력연구원 장대갑*, 김수권, 이경적, 안교상

연료전지는 터빈을 돌려 전기를 얻는 기존의 화력이나 원자력과는 달리 NOx 나 SOx 등의 매연이 거의 발생하지 않으며, 구동부분이 없어서 소음이 나지 않으면서 또한 전기변환효율이 매우 높다는 장점이 있어서 여러 나라에서 다음 세대의 에너지원으로 적극적으로 개발하고 있다. 다른 연료전지형식에 비하여 개발진도가 늦은 고체전해질형 연료전지는 출력밀도가 높고 여러 가지 연료를 쓸 수 있으며 백금과 같은 비싼 재료를 쓰지 않아도 되고 구성요소가 모두 고체라서 부피가 가장 작다는 장점이 있다.

그러나 지금까지 알려진 재료로 고체전해질형 연료전지를 실용화시키기에는 작동온도가 1000 C에 가깝기 때문에 고온에서 안정하게 작동할 수 있는 재료를 써야 하고 또한 이들 재료로 수십-수백 마이크론 정도의 두께와 수백-수천 cm²의 넓이를 갖는 구성요소로 만들어서 수십-수백 층을 쌓으며 기체가 새지 않도록 완벽한 기밀상태를 유지하여야 한다는 어려운 점이 있다.

고체전해질 연료전지에는 크게 3 가지 형식이 알려져 있다. 가장 먼저 개발된 것은 1960년대부터 미국 Westinghouse 사에서 시작한 원통형 [tubular] 구조이며, 미국의 Argonne 국립연구소에서 개발한 일체형 [monolithic] 구조, 그리고 평판형 구조가 있다. 이 밖에도 몇몇 색다른 형식이 있으나 특별한 관심을 끌고 있지 못하다. 3 가지 형식 가운데 원통형 구조는 가장 진도가 앞서 있어서 25 kW 급 시스템이 판매되고 있으나 부피가 아주 크다는 단점이 있어서 인젠가는 사라져야 할 것으로 여겨지고 있으며, 일체형 구조는 부피가 가장 작다는 장점이 있으나 전해질, 전극, 접속자를 한 번 소성으로 완성시켜야 한다는 기술적인 어려움이 있어서 최근에는 거의 모든 연구가 평판형에 집중되고 있다. 평판형을 기준으로 하여 재료문제를 정리하여 보았다.

연료전지는 크게 전기화학반응을 일으켜서 전기를 만드는 전해질, 기체반응이 일어나며 얻어진 전기가 통하는 길인 양극 및 음극, 각개의 단위전지를 이어주는 접속자, 그리고 연료와 산화제 기체가 섞이거나 새지 않도록 막아주는 밀봉재로 이루어진다.

전해질은 연료전지의 핵심부품으로써 이온전도도가 높아서 전기생산이 쉬우면서, 산화.환원 분위기에 모두 안정하고, 양쪽에 달라붙을 양극 및 음극재료와 반응하여 새로운 상을 만들지 않으며, 구조적으로 되도록 얇아서 내부저항에 따른 손실이 적고 균열이나 핀홀 [pin hole] 이 없어야 한다. 산소이온을 통과시키는, 이트리아로 안정화시킨 지르코니아가 가장 널리 쓰이고 있으나 산소이온전도도가 낮아서 1000 C 까지 작동온도를 높여야 하며, 또한 내부저항을 줄이고자 수십-수백 마이크론으로 얇게 만들어 쓰고 있다.

공기와 닿고 있는 양극과 연료에 접해 있는 음극은 모두 전자전도도가 좋아서 손실이 적으며 전해질과 닿고 있어도 중간상을 만들지 않도록 안정하며 특히 열팽창계수가 전해질재료와 같아서 온도변화에 따른 응력발생이 적어야 한다. 전극은 특히 기체의 통로가 되고 전해질과 닿은 3상 경계선에서 전기화학반응이 일어나므로 마이크론 이하의 미세한 기공이 균질하게 분포되도록 조절하여야 한다. 현재 양극재료로는 La-Sr-Mn-oxide 가 가장 널리 쓰이고 있으나 1000 C 에서 전해질과의 장기 안정성이 모자라며 열팽창계수가 차이가 있고 전자전도도도 그리 낮지 않다는 문제가 있다. 또한 음극재료로 Ni-YSZ 가 쓰이고 있으나 역시 열팽창계수의 차이와 Ni 의 입자 성장이 나타난다는 문제점이 있다.

연료전지 구성요소 중에서 가장 어려운 것으로 접속자를 꼽을 수 있는데 접속자는 전해질과 마찬가지로 한쪽 면은 산화분위기에 그리고 다른 한쪽 면은 환원분위기에 놓여 있기 때문에 이 두 분위기에 모두 안정하여야 하며, 전해질의 열팽창계수에 가까워야 하고, 맞닿고 있는 양극 및 음극 재료와 중간상을 만들지 않으면서 전자전도도가 높아야 한다. 산화물재료로서 이와 같은 조건을 모두 만족시키는 재료는 매우 드문데, La-Cr-oxide 가 가장 적당한 후보로 알려지고 있으나 아직도 만족할만 하지 않아서 일부에서는 Inconel 과 같은 내열금속재료를 써서 시스템을 만들고 있다.

전해질과 전극 그리고 접속자를 써서 얇은 구성요소를 만든 뒤, 이를 겹쳐 놓아 다전지를 만들어 연료와 공기를 불어 넣어 주려면 밀봉재로 빈틈을 막아줘야 한다. 밀봉재로는 각 구성요소와 중간상을 만들지 않으면서 전기적으로는 절연성이며 균열이나 핀홀이 없어서 기체가 새지 않아야 한다. 특히 밀봉재에 대해서는 연구자마다 기술정보가 새지 않도록 보안을 유지하고 있기 때문에 현황을 파악하기가 매우 어렵다. 대체적으로 유리 또는 결정화 유리를 가장 널리 시도하고 있으나 1000 C 고온에서의 안정성, 구성요소와의 접합특성, 그리고 온도변화에 대처할 수 있는 기계적 유연성 등이 아직도 크게 부족한 실정이다.

이와 같은 여러 문제가 나타난 근본원인은 지르코니아 전해질의 물성이 부족하여 1000 C 까지 온도를 높여야 하기 때문이다. 작동온도를 낮출 수 있다면 위의 여러 문제를 쉽게 해결할 수 있기 때문에 저온 혹은 중온 작동 연료전지를 개발에 많은 노력을 하고 있다. 지르코니아 전해질의 두께를 아주 얇게 하여 내부저항을 크게 낮춤으로써 800-900 C 에서 작동할 수 있도록 하는 방법도 있고 또는 산소이온 뿐만 아니라 전자도 함께 전하는 혼합전도재료, 더욱 최근에는 산소와 수소를 함께 통과시키는 다중이온 전도재료를 써서 전해질과 전극을 만들어서 더욱 낮은 온도에서 작동하는 고체전해질형 연료전지를 개발하려는 연구가 진행되고 있다.

연료전지를 만드는 데 가장 많이 쓰고 있는 방법은 tape casting 법으로 세라믹 원료분말을 여러 가지 화학성분과 함께 하여 묽은 반죽 [slurry] 를 만든 뒤 얇게 편 다음 잘 건조시킨 후 소결하는 방법으로 수십-수백 마이크론 두께의 것을 만드는 데에는 적당하나 그 보다 얇은 것을 만들기는 어려움이 있다. 최근들어 더욱 얇은 구성요소를 만들고자 CVD, slurry, coating, plasma spraying, 전기영동법 등의 방법이 시도되고 있다.

이와 같은 재료와 제조공정의 문제점을 해결하고자 여러 나라에서 많은 연구자들이 끊임없는 노력을 기울이고 있다. 따라서 머지 않은 장래에 700-800 C 의 낮은 온도에서 안정하게 작동하는 고체전해질형 연료전지가 실현될 수 있을 것으로 예상된다.