

I. 산화물 기반 고온형 에너지 변환 소재 및 소자의 개요

한국과학기술연구원
김형철

본 장은 고온형 에너지 변환 (high-temperature energy conversion) 소재 및 소자의 개요에 대해 살펴보고자 한다. 특히 산화물 소재의 활용을 중심으로 연료전지 (fuel cells), 전해셀 (electrolysis cells), 열전소자 (thermoelectric devices), 그리고 멤브레인 소자 (membrane devices)에 이르는 고온형 에너지 소자를 포함한다.

산화물 (oxide materials)은 적어도 한 개 이상의 산소 원자와 다른 원소들이 화학적 형태의 결합물을 만들고 있는 화합물 (compounds)들을 통칭하는 용어이다. 본 보고서에서 언급하는 산화물은 금속 산화물 (metal oxides)로서 대개 산소가 -2의 산화상태 (oxidation states)의 음이온 (anion)으로 존재한다. 대부분의 산화물, 즉 금속 산화물은 Metal-O-Metal의 교차결합 (crosslink)으로 구성된 구조를 채택하고 있다. 이러한 교차결합 구조는 매우 강한 결합으로 산화물의 화학적 안정성은 일반적으로 매우 뛰어나다. 또한 많은 산화물들은 다양한 결합구조 (defect structure)를 가진다든지 다양한 배위 수 (coordination number)를 보이며 비슷하고 간단한 화학구조에도 독특하고 다양한 물성값을 보여주기도 한다. 이와 같이 무한한 가능성을 가진 기능성 산화물은 에너지 소자들에 많이 활용되고 있고, 특히 소재 제한성이 높은 고온형 에너지 변환기술에서는 절대적인 위치를 차지한다고 할 수 있다.

다양한 에너지 변환기술 중에서 고온 작동 에너지 변환기술의 중요성은 특히 고갈되어 가는 화석연료 (fossil fuels)와 증가하는 환경규제의 문제가 대두되는 현 시기에 더욱 부각되고 있다. 명확하게 정의된 내용은 없어 연구자들마다 서로 다른 관점에서 분류할 수 있겠지만, 일반적으로 고온형 에너지의 분류는 500°C를 기준으로 나뉜다고 생각하면 될 것 같다. 본 보고서에서 이와 같은 분류를 제시하는 중요 포인트는 폴리머 (polymer)로 불리는 유기-고분자재료의 한계 사용 온도를 500°C 이하로 생각하고 있기 때문이다. 결국 고온형 에너지 변환기술은 유기-고분자재료의 의존성이 거의 없는 소재들을 토대로 고온조건에서 이루어지는 에너지 변환기술을 통칭한다고 할 수 있다. 고온동작이라는 조건은 특별히 제한적인 가스 분위기 조절이 없다면 열역학적으로 더욱 빠르고 손쉬운 재료의 산화반응을 동반 한다. 따라서 상온에서 개발되고 이용 가능한 다양한 기능성 재료들 (특히 폴리머, 탄소계 소재 및 칼코제나이드 반도체 류)의 활용이 불가능 하다.

실제 고온에서 노출되는 다양한 운전조건에서 안정적인 소재는 거의 대부분 산화물임을 감안 한다면, 산화물기반 고온 에너지 변환기술을 고온형 에너지 변환기술의 핵심 주류 기술이라고 단언할 수 있을 것이다.

앞서 간단히 살펴 본 것처럼 산화물 기반 고온 에너지 변환기술은 전세계적으로 서서히 각광받기 시작하는 차세대 에너지 기술이다. 특히 ‘고효율 (high efficiency)’, ‘청정 (clean)’ 이라는 키워드로 대표되는 고온 에너지 변환기술은 여러 가지 항목에서 저온형 기술과 차별화 되고 있다. 주요한 차별화된 특징은 표 1에서와 같이 정리해 볼 수 있다.

항 목	저온형 ($T < 100^{\circ}\text{C}$)	고온형 ($T > 500^{\circ}\text{C}$)
에너지원의 다양성	작다	크다
변환 효율	낮다	높다
재료 제한성	작다	크다
공정 비용	작다	크다
귀금속 필요성	크다	작다
소자 신뢰성	크다	작다
시스템 확장성	작다	크다

표 1. 작동온도에 따른 여러 가지 에너지변환기술의 특징 비교

고온형 변환기술은 주로 높은 에너지 변환 효율과 다양한 에너지원, 귀금속 원소의 불필요함, 그리고 대용량 에너지원으로서의 확장성과 같은 장점들을 가지고 있다. 하지만 고온 운전이라는 특수성으로 인해 재료의 제한성, 공정 비용의 상승, 그리고 소자 신뢰성 문제가 경쟁기술에 뒤쳐 있다. 이와 같이 특징점이 다양한 고온형 에너지변환기술은 전세계에 걸쳐 미래 에너지기술로 주목을 받고 있다. 하지만 고온운전이라는 원천적인 기술적 어려움과 재료적 한계로 인해 아직 연구개발 초기 단계에서 기술적 성숙도를 높이고 있는 단계이다. 개별 고온 에너지 소자의 기술적 어려움과 기존 소재의 문제점은 차 회에 이어질 각 소자별 연구동향 보고에서 다루기로 한다.

서두에 소개한 바와 같이 산화물 기반 고온형 에너지 변환소자는 다음과 같이 크게 분류하여 구분할 수 있다. 본 단락에서는 주요 고온형 에너지 변환소자의 원리와 특징에 대해 간단히 알아보려고 한다. 각 소자에 대한 심층 분석과 논의는 이어지는 연구 보고서에서 계속 될 것이다.

1. 연료전지

지금까지 다양한 소재와 서로 다른 작동원리를 가진 여러 가지 연료전지가 개발되고 연구되었다.

본 보고서가 다루는 산화물 기반 고온 에너지 변환소자라는 영역에서는 주로 고체 산화물 연료전지 (solid oxide fuel cells, SOFC) 가 그 핵심 범주에 있다고 할 수 있다. 고체 산화물 연료전지는 그 이름대로 고체상 산화물을 그 구성요소로 하여 제작된 연료전지를 통칭하는 말이다. 일반적으로 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria-stabilized zirconia, YSZ)라는 고성능 산소이온 전도물질을 전해질로 사용하고, 산화니켈과 YSZ를 연료극 그리고 란타넘 코발타이트 (lanthanum cobaltite)계와 같은 페롭스카이트 (perovskite) 산화물을 공기극으로 사용하여 구성한다. 사용되는 대부분의 구성원소가 세라믹계 산화물인 만큼 대부분의 공정이 일반적인 세라믹 공정들 (분말 과립화, 가압성형, 스크린 인쇄, 소결)의 조합으로 이루어진다. 최근에는 다양한 조성과 미세구조 제어를 활용하여 셀 성능을 비약적으로 향상시키기 위해 솔-겔 (sol-gel) 또는 진공기반 박막공정도 다각도로 SOFC 기술에 편입되고 있다.

2. 전해셀

고온형 산화물 기반 전해셀은 앞서 설명한 SOFC와 거의 동일한 구조로 셀을 구성한다. 연료전지 반응이 전기분해 반응의 역반응임을 고려하면 동일한 SOFC 셀을 역반응으로 운전하는 경우 (즉, 전기와 수증기를 공급) 전기분해 반응이 활성화되는 전해셀이 탄생하게 된다. 고온형 고체산화물 전해셀 (solid oxide electrolysis cell, SOEC)은 사용되는 연료가스에 따라서 수증기 (steam), 이산화탄소 (carbon dioxide) 또는 수증기 및 이산화탄소 즉, 동시-전기분해 (co-electrolysis)로 구분하기도 한다.

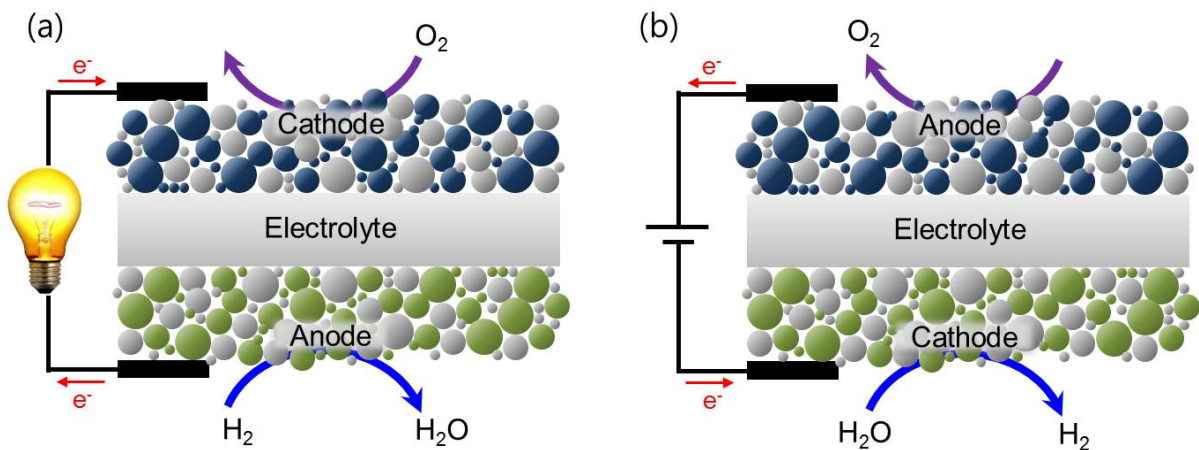


그림 1. 에너지 변환소자의 기본 개념도: (a) 고체 산화물 연료전지, (b) 고체 산화물 전해셀

3. 열전소자

열전소자는 제백효과 (Seebeck effect)라 불리는 현상을 활용하여 열에너지 (온도 차이)를 전기 에너지로 직접 변환하는 에너지 변환 소자를 통칭한다. 각 단위 셀은 아래에 도식화된 그림2와 같이 서로 다른 n -과 p -타입 반도체의 조합으로 구성된다. 이 두가지 반도체 물질로 이루어진 열전 소자는 온도 차이가 있는 두 영역에 놓여 있고 이것은 전자와 같은 하전입자의 흐름을 일으켜서 전위차를 발생 시키게 된다. 즉, 열이 반도체에 유입되면 셀 내부 전자의 에너지 준위가 올라가고 높은 에너지 준위의 전자는 자유롭게 움직일 수 있게 된다. 그림과 같이 전자는 n -타입 반도체를 통하여 뜨거운 곳에서 차가운 곳으로 흐르고 회로의 한쪽 끝에서 전자들은 셀로 다시 들어가고 p -타입 반도체의 정공을 만난다. 이와 같은 원리를 가진 열전소자는 가격이 비싸고 변환 효율이 낮아 산업 전반에 걸친 폭넓은 응용에는 분명히 한계가 있다. 하지만 높은 신뢰성, 열에너지 직접 회수, 무진동 소자, 정밀한 온도 제어 및 쉬운 소형화이라는 특별한 장점들로 인해 제한적이지만 특수한 응용 분야 (예를 들어 자동차 폐열 회수, 마이크로 냉각장치, 우주용 방사성 원소 발전기 등) 에서 이미 널리 사용되고 있다. 현재 가장 많이 사용되는 열전소자용 재료는 Bi_2Te_3 와 PbTe , SiGe 등이 있다. 하지만 이런 재료들은 모두 독성 성분이 있고, 산화환경에 취약하고 낮은 열전변환효율을 가지고 있기 때문에 전세계적으로 새로운 고효율 산화물 재료에 기반을 둔 열전소자를 개발하고자 하는 다양한 연구가 시도 되고 있다.

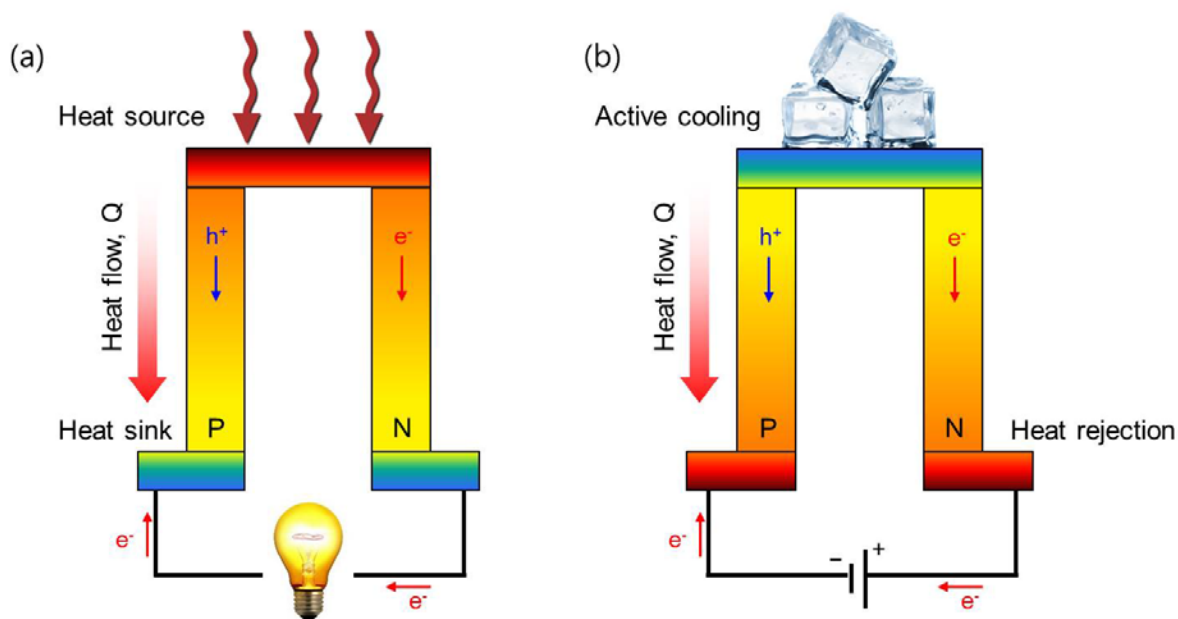


그림 2. 에너지 변환 열전소자의 기본 개념도: (a) 발전 모드, (b) 가열/냉각 모드.

4. 멤브레인 소자

일반적인 멤브레인 기술은 가스나 액체에 포함된 어떤 성분을 선택적 투과성의 막을 활용하여 서로 다른 농도의 농축액과 투과액으로 분리하는 것을 말한다. 산화물 기반 멤브레인 소자는 알루미늄(Al_2O_3), 타이타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2)와 같은 무기물로 이뤄진 인공의 멤브레인을 사용하여 주로 가스 분리 공정과 같이 서로 다른 비율을 가진 물질의 전달 현상(농축액과 투과액)에 많이 활용된다. 또한 높은 이온전도도를 가진 세라믹 물질을 기반으로 산소이온이나 프로톤 전달 특성을 활용하여 가스의 분리와 정제에 활용하기도 한다. 가장 기본적인 원리는 다음과 같다. 적절한 운전 조건(즉, 온도, 압력 및 전기화학적 포텐셜)하에서 이온형태의 원소 성분은 아주 치밀하고 불투과성의 세라믹 멤브레인에 침투될 수 있으므로 초고순도의 투과 및 분리를 통한 가스 정제가 가능한 것이다. 이와 같은 산화물기반 멤브레인 소자는 아주 우수한 선택적 분리 및 정제 성능(> 99%)을 달성할 수 있음이 널리 알려져 있어 현재 전세계적으로 많은 관심을 불러 일으키고 있다.