

스팀으로부터 고체산화물 연료전지를 이용한 수소제조

강정식¹⁾, 심재금¹⁾, 이상득¹⁾, 이병권¹⁾, 홍석인²⁾, 문동주^{*1)}

High Temperature Steam Electrolysis for Production of Hydrogen Using SOFC

Jungshik Kang, Jaegeum Shim, Sangdeuk Lee, Byoungkyon Lee, Suckin Hong and Dongju Moon

Key words : hydrogen production from steam(수소제조), high temperature electrolysis(고온수전해), SOFC(고체산화물 연료전지)

Abstract : 최근 들어 고체산화물 연료전지(SOFC) 기술이 급성장함에 따라 고온 수증기 전기분해(HTE) 기술이 물로부터 수소를 대량으로 제조할 수 있는 환경 친화적인 기술로 주목 받고 있다. 고온 수증기 전기분해는 기존의 액상 전기분해보다 총 에너지 요구량이 작고 전기분해에 필요한 최소의 전기에너지가 온도가 증가할수록 감소하며 고온 수증기 전기분해에 요구되는 에너지의 일부를 전기에너지 대신 열의 형태로 공급이 가능하여 보다 높은 효율을 기대할 수 있다. 따라서 off peak시 기저부하전력을 이용하고, 공정의 열원으로 고온가스의 폐열, 천연가스의 부분산화 반응열 또는 고온 가스원자로의 폐열을 활용하면 SOFC 이용 고온 수증기 전기분해 공정은 수소경제사회에서 요구되는 수소를 대량으로 제조할 수 있는 경제적인 공정이 될 것이다.

1. 서론

화석연료를 사용하지 않고 수소를 제조하는 여러 방법 중 물의 전기분해법은 현재 기술수준에서 신뢰성이 높고 대량의 수소 생산이 가능한 유일한 방법이라 할 수 있다. 그러나 소요되는 전기 에너지 비용이 높아 실제 상업적인 수소 생산 공정에 물의 전기분해를 이용하는 경우는 그렇게 많지 않다. 최근 들어 SOFC 기술이 급성장함에 따라 고온 수증기 전기분해(HTE) 시스템의 고효율화가 이루어지면 HTE는 환경 친화적인 수소 제조 기술이 될 것이다.

물의 전기분해에 의해 수소를 제조하는 기술은 전해질(알칼리 수용액, 수소이온 전도성 고체 고분자 그리고 산소이온 전도성 고체산화물)의 종류에 따라 크게 3가지로 분류된다. 알칼리 수용액을 사용하는 물의 전기분해는 온도가 증가하면 용액의 증발 문제나 부식의 문제점이 발생하는 단점이 있다. 수소 이온 전도성 고분자막(SPE)을 사용하는 수전해는 전체 효율이 높고 장치의 구조를 단순화시킬 수 있으나 귀금속 촉매와

고가의 Nafion막 형태의 전해질막이 사용되기 때문에 수소 생산 단가가 높다. 반면에 고온 수증기 전기분해는 수용액상의 물 분해보다 총 에너지 요구량(ΔH)이 작고 전기분해에 필요한 최소의 전기에너지(ΔG)는 온도가 증가할수록 감소하며 HTE에 요구되는 에너지의 일부를 전기에너지 대신 열의 형태로 공급이 가능하여 보다 높은 효율을 기대할 수 있다. 특히 고온 수증기 전기분해시 물 분해 반응의 가역전압이 낮아져 이론적인 에너지 요구량이 20% 정도 감소되고, 또한 고온에서 빠른 전기화학 반응에 의해 전압 손실을 줄어드는 장점이 있다.

★

1) 한국과학기술연구원 수소에너지 연구센터

E-mail : djmoon@kist.re.kr

Tel : (02)958-5867 Fax : (02)958-5809

2) 고려대학교 화공생명공학부

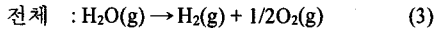
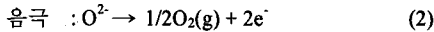
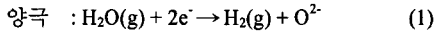
E-mail : sihong@korea.ac.kr

2. SOFC를 이용한 고온 수전해 기술

$$V_o = \Delta G / 2F \quad (4)$$

2.1. 고온 수전해 개요

SOFC를 이용하여 물로부터 수소를 제조하는 고온 수증기 전기분해는 산소이온 전도성 전해질 물질을 사용하는 고체산화물 연료전지의 역반응으로 각각의 전극 반응과 전체반응은 다음과 같다.



양극에서는 공급된 물이 환원되어 수소와 산소이온으로 변환된다. 수소는 양극의 출구에서 배출되고 산소이온은 전해질을 통하여 음극으로 전달된 후 전기화학 반응에 의해 산소로 전환된다. 수소와 산소는 고체산화물 막에 의하여 격리된다.

2.2. 열역학적 고찰

물을 전기분해할 때 음극 및 양극에 가해주어야 하는 최소전압은 반응식 3의 물 분해 반응에 대한 Gibbs Free Energy의 변화량에 의해 결정되며, 이를 평형전압 또는 가역전압(V_o)이라 한다.

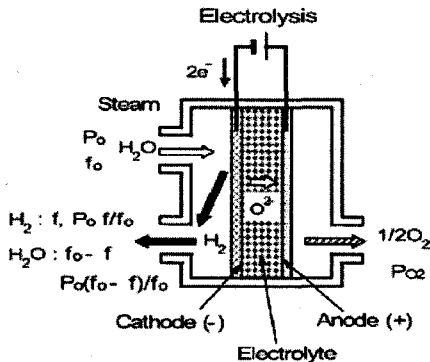


Fig. 1. 고온 수전해용 단위전지의 개략도.

가역전압은 온도와 압력의 함수로서 다음과 같이 표현된다.

$$V_o = \Delta G^\circ / 2F + [RT/2F] \ln(P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (5)$$

여기서 ΔG° 는 표준조건에서의 ΔG , F 는 Faraday 상수, P_{H_2} 및 P_{O_2} 는 수소 및 산소의 압력, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 는 activity를 나타낸다. $\Delta G^\circ = 237.178 \text{ kJ/mol}$ 이므로, 표준조건에서 물 분해에 필요한 최소전압은 $V_o^\circ = \Delta G^\circ / 2F = 237178 / (2 \times 96485) = 1.229 \text{ V}$ 로 계산된다. 압력이 증가하면 물 분해반응에 필요한 최소전압이 증가하고 수용액의 농도에 따라 최소전압이 달라지는 것을 알 수 있다. 또한 온도 증가에 따라 ΔG 가 감소하기 때문에 물 분해반응에 필요한 최소전압은 감소한다. 결론적으로 고온에서는 낮은 전압에서도 수전해를 수행할 수 있다. 물의 분해에 수반되는 에너지 변화는 Fig. 1와 식 6에 각각 나타내었다.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (6)$$

여기서 ΔH 는 물을 전기분해 할 때 요구되는 총 에너지에 해당되며, ΔG 는 전기분해 반응을 진행시키기 위한 최소 전기에너지, 그리고 $T \Delta S$ 는 최소한의 전기를 사용할 경우 요구되는 열량을 나타낸다.

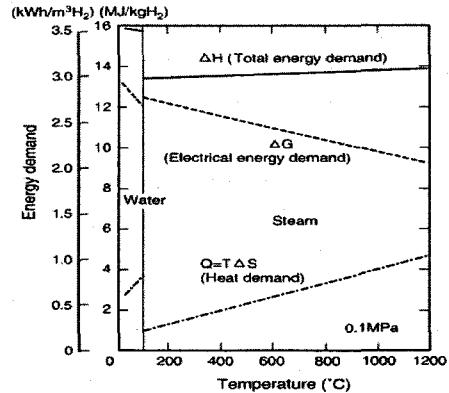


Fig. 2. 물과 수증기 분해에 필요한 에너지.

고온 수증기 전기분해는 액상의 물 전기분해보다 물 분해에 소요되는 총에너지(ΔH)가 낮다. 또한 전기분해에 필요한 최소 전기에너지(ΔG)가 온도가 증가할수록 감소하기 때문에 고온 수증기 전기분해에서 물 분해에 필요한 에너지의 일부는 전기에너지 대신 열의 형태로 공급할 수 있어 보다 효율을 높일 수 있다¹⁾.

본 실험에서는 NiO-YSZ cermet을 양극, 8YSZ를 전해질, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 를 양극으로 구성된 단전지를 이용하여 900°C에서 수증기 전기분해 실험에 따른 전압/전류 특성과 저항특성을 측정하고 온도에 따른 수소 생성량의 변화를 관찰하였다.

3. 실험

스팀을 이용한 수소제조실험을 위해 단전지를 SOFC 반응기에 부착시켜 SOFC 시스템에서 스팀을 이용한 수소전기분해 특성을 조사하였다. 알루미늄 튜브와 석영 튜브로 구성되어 있는 반응기의 모식도는 Fig. 3에 도시하였다. 디스크 형태인 유효전극면적 1cm²셀의 성능을 측정하기 위해서 1×1cm의 백금 집전체를 백금선과 연결 후 집전하였고, 집전체와 단위전지간의 접촉을 크게 하고 단위전지에 일정한 압력을 주기 위해 honey comb으로 단위전지의 양면에서 눌러주었다. 디스크 형태인 단전지(single cell, 유효전극면적 = 1cm²)의 성능측정을 위해 백금망(52 mesh, 99.9%, Alfa-Aesar)을 집전체로 사용하여 백금망과 백금선을 연결하여 셀에 부착시켜 사용하였다. 단전지는 gold ring을 ($\phi = 0.25$ mm)을 사용하여 전지몸체(알루미늄)에 결합시켜 단전지 시스템을 구성하였다.(Fig. 4) 구성된 단위전지에 연결된 백금선은 전기성능 측정 장치인 Solartron 1287 Electrochemical Interface (Potentiostat-Galvanostat) 와 Solartron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer (Frequency Response Analyzer(FRA) 에 연결하고 가스공급 시스템을 이용하여 연료극에는 알곤과 스팀, 공기극에는 알곤을 공급하여 SOFC system에서 스팀의 수전해 특성을 측정하였다.

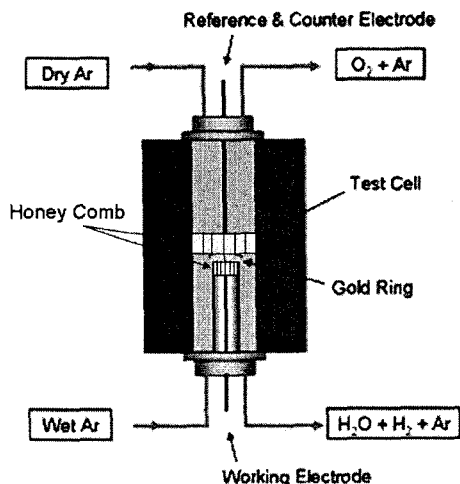


Fig. 3. 고온 수증기 전기분해 장치의 모식도.

단위전지의 전류-전압 특성과 교류 임피던스법을 이용한 임피던스를 측정하였으며 생산되는 수소를 정량분석하기 위하여 온라인으로 연결된 GC [Hewlett Packard Co., HP6890]를 사용하였다. 실험에 실질적으로 사용된 전극은 InDEC B.V.에서 제작되어진 전극을 이용하였다.

4. 결과

고온 수증기전기분해의 적당한 온도를 알아보기 위하여 온도별로 단위전지의 저항특성을 측정하였다.

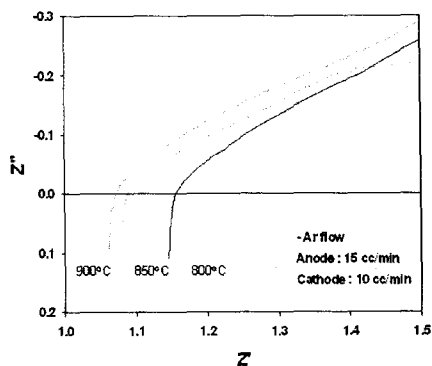


Fig. 4. 온도별 단전지 저항특성.

단전지의 온도별 저항특성을 특정한 결과 900°C 까지 저항의 급격한 감소가 관찰되었다. 또한 900°C 이상에서의 고온 수증기 전기분해는 열의 공급이 효율을 떨어뜨리기 때문에 고온 수증기 전기분해의 적당한 온도를 900°C로 정하여 실험을 진행하였다.

단전지의 전압/전류 특성을 측정한 결과 Fig. 4에서 보여 지는 것과 같이 OCV값은 0.89V로 측정되었다. 만일 전극이 전해질보다 더 큰 전도도를 가진다면 단전지 표면에 전체적으로 균일한 전압이 공급되며 전류/전압특성 커브는 평행에 가까워질 것이다. 반면 전극이 전해질에 비해 더 작은 전도도를 갖는다면 단전지가 균일한 전류밀도를 가지게 됨으로 화살표는 수직방향이 될 것이다. 실험결과 전압/전류 특성은 직선으로 나타났으며, 이는 기존에 발표되어진 결과와 유사함을 알 수 있었다²⁾.

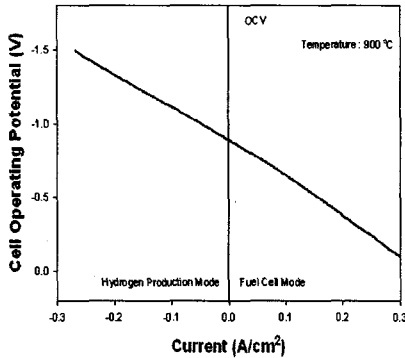


Fig. 5 단전지의 전압/전류 특성곡선.

또한 수소의 온도에 따른 수소의 생성량을 알아보기 위해서 on-line GC 시스템을 이용해 배출가스중의 수소 농도를 측정하였다. Fig. 6에서 보여지는 것과 같이 수소의 생성량은 900°C까지는 급속한 증가를 보였으나 그 이후로는 온도의 변화에 따른 수소 생성량의 증가는 미약한 것으로 나타났다. 이로써 현재의 단전지에서 고온 수증기 전기분해는 약 900°C가 가장 적당한 작동온도라고 생각되어지며 이후 효율을 높이기 위해 작동온도를 낮추는 실험이 진행되어야 할 것으로 생각되어진다.

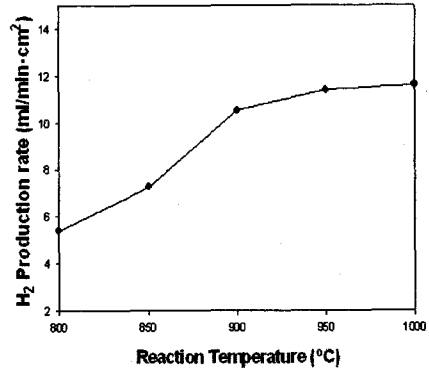


Fig. 6 온도에 따른 수소의 생성량 변화.

5. 결론

최근 들어 고체산화물 연료전지(SOFC) 기술이 급성장함에 따라, 고온 수증기 전기분해(HTE) 기술은 물로부터 수소를 제조할 수 있는 환경 친화적인 기술로 부각되고 있다. 본 실험에서는 NiO-YSZ cermet을 양극, 8YSZ를 전해질, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃를 양극으로 구성한 단전지를 이용하여 900°C에서 수증기 전기분해 실험을 진행하였으며, 900°C에서 약 11ml/min·cm²의 수소 생성량을 얻을 수 있었다. 앞으로 단전지의 효율을 높여 작동온도를 낮추는 연구가 진행된다면 수소제조가격을 낮추는데 큰 기여를 할 수 있을 거라 판단된다.

References

- [1] 남석우, 임태훈, " 물의 전기분해에 의한 수소 제조", 수소에너지기술, 수소에너지연구회, 에너지관리공단, 한국 (2000).
- [2] J. Stephen Herring, James E. O' Brien, Carl M. Stoots, Paul Lessing, William Windes, Daniel Wendt, Michael G. McKellar, Manohar Sohal, and G. L. Hawkes, "Hydrogen from Nuclear Energy", DOE Hydrogen Program Progress Report, (2005).