한국에너지공학회지(1994), 제3권 제1호
Energy Engg. J (1994), Vol. 3, No. 1 pp. 10~17

고체전해질 막을 이용한 수소의 제조 기술

남석우 · 홍성안
한국과학기술연구원 화공연구부

Hydrogen Production Technology Using Solid Electrolyte Membranes

Suk-Woo Nam and Seong-Ahn Hong
Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science & Technology

1. 서 론

수소는 다른 에너지원으로 부터 얻어지는 2차 에너지원으로 지구상에 풍부히 존재하는 물로부터 제조 가능하여 자원의 제약이 없고, 연소 생성물이 물로 다시 돌아가는 청정에너지원이며, 최근 지구온난화를 비롯한 지구환경문제를 극복할 수 있는 유일한 미래의 에너지원이라 할 수 있다. 수소를 미래의 에너지 매체로 이용하기 위하여는 우선 무공해, 고효율의 수소 제조 기술이 확립되어야 한다. 현재 전세계의 수소 제조량은 대략 8,000억 m^3으로 추정되고 있으며 제조원료로는 천연가스(66%)와 납사(33%)가 주로 사용되고 나머지 1%는 가성소다 제조시 부생가스와 coke oven가스 및 물의 전기분해에 의하여 얻어진다. 이와 같이 현재 사용되는 수소의 대부분은 화석연료를 이용한 부분 산화나 수증기 개질 방법을 이용하고 있으나 비화석연료로 부터 CO_2 배출없이 수소를 제조할 수 있는 유일한 방법은 물의 분해 방법이라 할 수 있다. 물 분해에 의한 수소 제조 기술에는 전기분해법, 열화학법, 직접열분해법 및 광분해법의 네가지 기술이 있으며 이중 전기분해를 제외한 다른 기술들은 아직 연구 단계를 벗어나지 못하고 있다. 물의 전기분해에는 전기에너지가 필요하며, 현재 전력생산에 있어서의 낮은 효율을 고려할 때 아직까지는 화석연료로 부터 직접 수소를 제조하는 방법에 비해 경제적으로 불리하다. 그러나 미래의 태양에너지 등의 자연에너지를 이용한 고효율 전력 변환 기술이 실용화되면 물 전해 방법도 무공해, 청정에너지원인 수소 제조 기술로 매우 유망하리라 생각된다.

현재까지 개발된 대부분의 물 전해 방법은 80℃ 정도의 알칼리 수용액(30 wt% KOH)을 전해질로 니켈과 철 전극을 사용하여 상압에서 물을 전기 분해하는 것이다. 이 때 전극반응은 다음과 같으며 cathode에서는 물로부터 수소와 OH^- 이온이 발생되고 OH^- 이온은 전해질을 통하여 이동되어 anode에서 산소가 생성된다.

$$\text{anode} \quad : 2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2 + 4e^- \tag{1}$$

$$\text{cathode} \quad : 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \tag{2}$$

25℃, 1기압에서 이론적인 물 분해 전압은 1.23V이나 실제 전기 분해 반응이 일어날 때에는 이보다 높은 전압을 가하여야 하는데 그 이유는 전극에서의 반응 저항 및 전해 장치의 내부 저항 등으로 인한 전압 손실(과전압)이 발생되기 때문이다. 이 과전압의 크기는 물전해 장치의 운전 비용에 큰 영향을 미치며, 작동 전류 밀도는 장치비와 관련이 있어 과전압이 낮으면서 높은 전류밀도로 운전 가능하면 고효율을 기대할 수 있다. 현재 상용화된 알칼리 물 전해 시스템의 경우 전력으로부터 수소로의 에너지 변환 효율(전압효율)은 현재 70~75%이며, 전류밀도 0.2~0.3 A/cm^2에서 작동되고 있다. 최근 기술 개발로 고온, 고압 알칼리 물 전해조의 효율이 80~90%로 증가하였지만 아직 대규모 시스템은 개발되어 있지 않다.

근래 전류밀도가 높고 전압효율의 향상이 기대되는 물 전해 시스템에는 고체전해질 막을 사용하는 방법이 있다. 수소 이온 또는 산소 이온 전도성을 가지는 고체 전해질 막의 양면에 적절한 전극을 부착하면 물 전해 반응의 효율을 향상시킬 수 있다. 현재 잘 알려진 수소 이온 전도성 막으로는 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE) 막이 있으며, 80~100℃ 정도에서 물 분해에 사용되고 있다. 그러나 산소 이온 전도성 막인 Zirconia계 산화물인 1000℃ 정도의 고온에서 작동되며 이때에는 수증기의 전기분해 반응이 일어난다. 여기서는 최근 연구 개발이 진행중인 SPE에 의한 물

전해 기술 및 고체산화물 전해질 막을 이용한 고온 수증기 전해 기술에 대하여 알아본다.

2. SPE에 의한 물 전해 기술

2-1. 원리

수소이온 전도성 고분자막을 전해질로 사용하여 순수한 물을 전기분해할 경우 전극 반응은 다음과 같다.

$$\text{anode}: H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (3)$$

$$\text{cathode}: 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad (4)$$

Fig. 1에서와 같이 물이 공급되는 anode에서는 전기화학 반응에 의하여 산소 및 H^+이온이 생성되며, 수소이온은 전해질을 통하여 cathode측으로 확산되고 전극반응에 의해 cathode에서 수소가 발생된다. 이 방법은 전해 효율이 높고 장치의 구조도 단순화할 수 있으며 소형으로 대용량화가 가능하여 차세대 전해법으로 기대되고 있다. SPE막의 두께는 보통 150~300 μm 정도이며 양면에 다공성의 귀금속 촉매(Pt, Ru)층이 수 μm 두께로 부착되어 있다. 이 촉매 위에는 집전층인 다공성 가스투과층이 접합되어 있으며 전류를 전달하고 물 및 생성 기체의 통로를 제공한다. SPE 전해 반응 온도는 보통 80℃ 이다.

2-2. SPE 물 전해 장치의 구성 요소

SPE 물 전해 장치는 Fig. 1에서와 같이 전해질 막과 촉매 전극, 집전층 및 분리판으로 구성되어 있다.

2-2-1. 전해질 막(SPE)

전해질 막은 수소 이온 전도성이 높아 anode에서 생성된 수소 이온이 cathode로 잘 전달되는 물질을 사용한다. 수소 이온 전도성 고분자 전해질로는 DuPont의 Nafion막이 잘 알려져 있다. Nafion은 Fig. 2에 도시된 바와 같이 cation exchange perfluorinated polymer로서 이온전도에 관계되는 sulfonic acid그룹($-SO_3H$)은 물과 접촉하면 수화되고 분해된다($-SO_3^-{}_{aq}$, $H^+{}_{aq}$). 이렇게 수화된 sulfonic acid 그룹은 수화되기 전보다 극성이 강한 그룹을 형성하여 이온전도성을 나타낸다고 알려져 있다. 현재 Nafion 120, Nafion 117 등이 사용되고 있으며 Nafion 120의 특성을 Table 1에 나타내었다. 최근 Dow Chemical에서 개발된 막은 tetrafluoroethylene과 perfluoroalkylvinyl ether와의 copolymer로서 Nafion에 비해 이온전도가 높아 전류밀도를 4A/cm²까지 높혀 사용가능하며, Asahi Chemical에서도 비슷한 성능의 고분자막을 개발한 것으로 알려져 있다. 그러나 이 모든 SPE의 가격은 매우 높아 단가를 낮추는 문제가 남아 있다.

2-2-2. 촉매전극

촉매전극은 전해질 막에 얇은 다공층으로 부착되며 전극 반응 (3), (4)가 잘 일어나게 하는 역할을 한다. Anode에서 일어나는 산소 생성 반응에 가장 잘 알려진 촉매는 Ru이며 anode 조건에서는 RuO_2 형태로 존재한다. 그러나 이 촉매는 장시간 전해시 불안정하여 분해되는 결점이 있다. RuO_2의 성능 저하 원인은 1) anode와 가스투과층 사이에 전도도가 낮은 산화물 층이 형성되거나, 2) RuO_2의 용출, 3) 촉매 활성의 저하, 그리고 4) 전해질 막의 fouling 때문으로 여겨지고 있다. Ru의 안정화를 위하여 산화조건에서의 열처리 방법 및 Pt, Ir, Ti, Ta, Nb, Zr, W, Hf 등의 안정화제 첨가 방법이

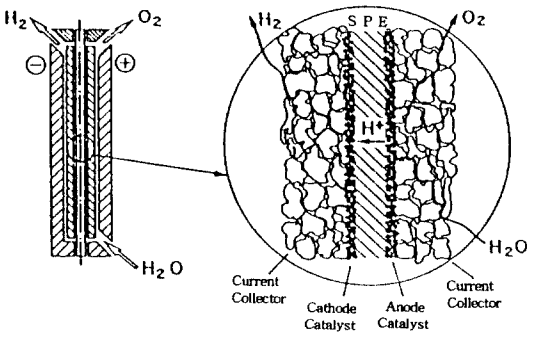


Fig. 1. Schematic structure of SPE water electrolysis cell.

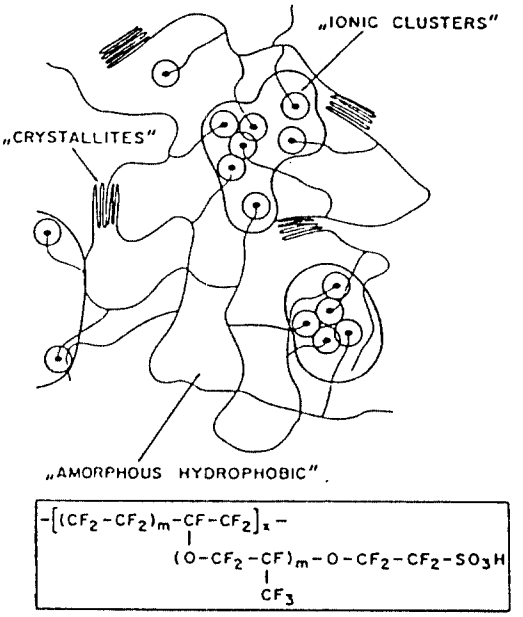


Fig. 2. Structure of Nafion^R.

Table 1. Physical and chemical properties of Nafion 120 membrane at 25°C.

Equivalent weight	1200
Ionic(H_3O^+) resistance	0.46 Ωcm^2
Tensile at break	2500 psi
Enlogation at break	150%
Mullen burst strength	150 psi
Water content	28 wt%
Ion exchange capacity	0.83 meq/g dry SPE
H_2 permeability	$5.6\times10^{-4}cm^3cm/cm^2$ hr atm
O_2 permeability	$3.0\times10^{-4}cm^3cm/cm^2$ hr atm
Hydrodynamic H_2O permeability	$2.7\times10^{-5}cm^3cm/cm^2$ hr atm
Electro-osmotic permeability	$7.5\times10^{-4}cm^3/C$

연구되었다. 미국의 General Electric(GE)에서는 SPE 전해반응기에 Ru/Ir/Ta로 구성된 anode를 사용하였으며, 스위스의 BBC에서는 Ir로 안정화된 RuO_2을 사용하였다. 이러한 촉매는 값이 비싸 촉매의 양을 0.6~1 mg/cm^2 이하로 줄이려는 연구가 계속되고 있다. Cathode 촉매로는 Pt, Pt/Pd 등이 사용되며 일반적인 함량은 0.2 mg/cm^2 정도이다.

2-2-3. 집전층

집전층은 다공성 가스투과층으로 촉매 전극에 접하여 전류를 전달하고, SPE 전면의 전류 분포를 균일하게 하며, 또한 SPE/촉매 경계면에서 일어나는 전기 화학 반응에 의하여 생성된 기체를 기공을 통하여 배출시키는 통로를 제공한다.

Anide측에는 Ti 다공체를. cathode측에는 다공성 carbon을 사용한다.

2-2-4. 분리판

분리판은 개별 전해 cell들을 전기적으로 연결시키고, 반응물의 공급 및 생성물 회수에 있어서 서로 혼합이 일어나지 않게 한다. 평판형 cell들을 직렬로 연결하여 대용량 전해 장치를 구성할 때 분리판의 한 쪽에는 anode부분이 접하게 되며, 다른 한 면에는 인접한 cell의 cathode가 접하게 된다. SPE 물 전해용 분리판 재료로는 전기전도성이 높고 부식성이 낮은 carbon이 일반적으로 사용된다.

2-3. 성능 및 기술 개발 현황

SPE 물 전해시 전압 손실을 알칼리 전해의 경우와 비교하면 Table 2와 같다. 전극에서의 과전압이 에너지 손실에 큰 비중을 차지하고 있으며, 알칼리 전해의 경우 anode 및 cathode의 전압 손실은 비슷한 값을 나타내는

Table 2. Contributions to the cell voltage water electrolysis.

Source	Contribution to Cell Voltage(V)	
	SPE[a]	Alkaline[b]
Reversible Cell Potenttial	1.180	1.19
Anodic Polarization	0.300	0.30
Catheodic Polarization	0.025	0.30
Electrolyte Ohmic Drop	0.270[c]	0.25[d]
Ohmic Drop through the Hardware	0.025	0.11
Cell Voltage	1.80	2.15

[a]Curret density, 1.08 A/cm^2; temperature, 80℃, pressure, 0.1 MPa
[b]Current density, 150 mA/cm^2; temperature, 75℃
[c]Polymer electrolyte thickness ~0.33 mm
[d]Anode-cathode~4 mm

반면 SPE 전해시에는 anode의 과전압이 cathode에 비하여 매우 높음을 알 수 있다. 전체적으로는 SPE 전해의 경우 알칼리 전해에 비해 과전압에 낮으며, 높은 전류 밀도 및 낮은 전압에서 작동 가능하여 효율이 높다. Anode 측에서의 전압 손실을 줄이기 위하여는 전기화학 촉매의 성능을 향상시켜야 하며, 작동 온도를 더 높혀야 한다. 작동온도를 140℃ 로 증가시키면 Fig. 3에서와 같이 전압손실은 감소하여 효율이 향상되나, 재료의 화학적, 기계적 안정성에 문제가 발생한다.

SPE 전해 공정은 아직 알칼리 전해 공정과 같은 규모로 대형화 되지는 않았으나 실용화에 요구되는 낮은 cell 전압 및 높은 전류 밀도 작동이 가능하여 기존 공정에 비해 효율이 매우 높다. SPE를 이용한 물전해기술은 GE, BBC 등의 회사에서 개발되었으며, 일본의 경우 Sunshine 계획에서 고효율 수소 제조 기술의 하나로 개발되었다. SPE 물 전해 공정에서는 물이 적충된 cell로 공급되고 발생된 수소 및 산소는 수증기와 함께 전해 장치로 부터 배출되며, 물을 분리한 후 생성 기체는 저장되고 물은 재순환된다. GE 및 BBC의 기술을 살펴보면 다음과 같다.

2-3-1. BBC의 SPE 물 전해 기술

BBC의 단위 전해 cell의 형태는 Fig. 1과 같으며 anode 측에는 Pt, cathode 측에는 $Ru_xIr_{1-x}O_2$가 미세 분산되어 있다. 집전층으로는 cathode 측에는 1 mm두께의 metallized graphite-PTFE판, anode측에는 Pt가 코우팅된 titanium 다공판을 사용하였다. 분리판은 graphite/PVDF 재질로 가공되었다. BBC의 SPE 물 전해

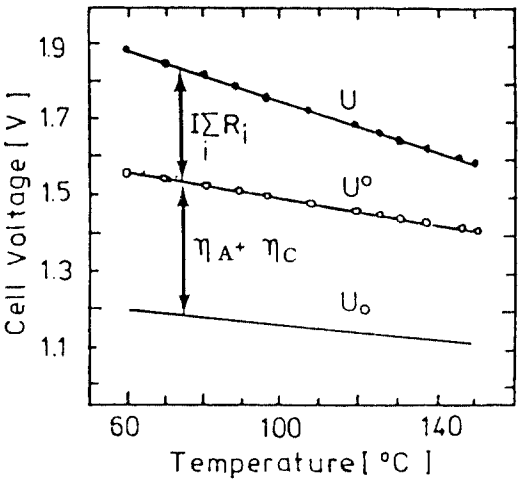
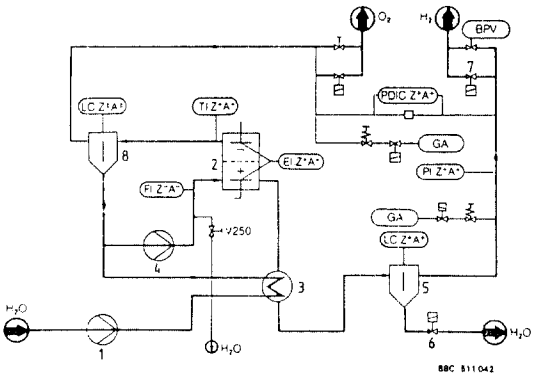


Fig. 3. Temperature dependance of the cell voltage of SPE water electrolysis cell with Nafion 120 membrane at a current denssity of 1 A/cm².



1. feed pump
2. cell module
3. heat exchanger
4. circulation pump
5. H_2 separator
6. water valve
7. back pressure valve
8. O_2 separator

Fig. 4. Process flow sheet of the SPE water electrolysis plant of BBC.

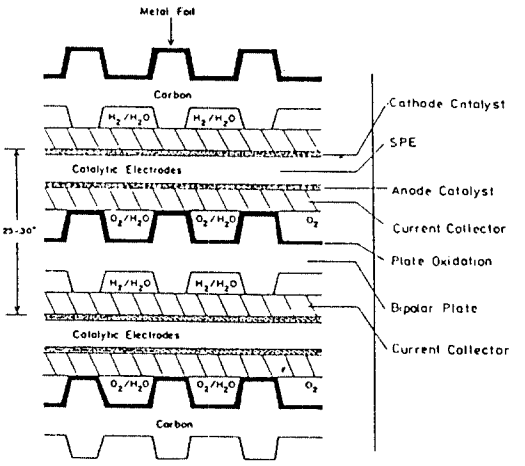
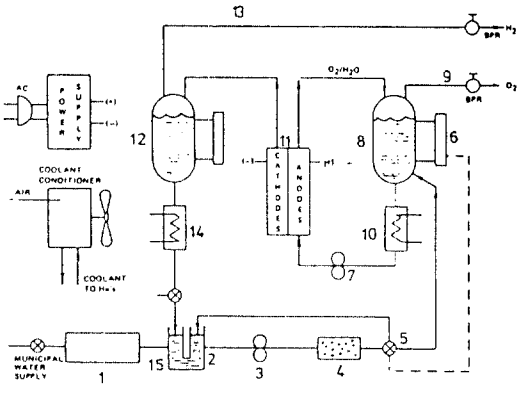


Fig. 5. Schematic view of the SPE water electrolysis cell of GE.



1. Water conditioner
2. Water reservoir tank
3. Feedwater pump
4. Deionizer
5. Control valve
6. Level control
7. Water circulating pump
8. Oxygen separator
9. Off-gas
10. Anode heat exchanger
11. Nafion membrane
12. Hydrogen separator
13. Hydrogen piping
14. Cathode heat exchanger
15. Cathode reservoir tank

Fig. 6. Process flow sheet of the 200 kW SPE water electrolysis plant of GE.

공정(Membrel)은 Fig. 4에서와 같이 단위 cell이 여러 개 적층된 대용량 전해 장치를 중심으로 주위의 물 및 전력 공급 장치와 분리 및 제어 장치로 구성되어 있다. 물은 펌프(1)를 통하여 시스템에 주입되며 열교환기(3)를 통과하고, anode측 순환펌프(4)에 의하여 전해장치(2)의 anode측에 공급된다. 제조된 수소와 산소를 각각 물 분리 장치(5, 8)를 통과하여 배출되고 물은 anode측으로 다시 공급된다. Anode측에는 물이 계속 순환되는데 이는 물 공급 뿐 아니라 전해장치 내에서의 열분포를 균일하게 하는 역할을 한다. BBC에서는 100 kW 크기의 전해 장치를 제작하여 시험한 바 있다.

2-3-2. GE의 SPE 물 전해 기술

GE의 전해 cell 단면은 Fig. 5와 같다. 반응물 및 생성물 통로가 형성되어 있는 분리판의 cathode측에는 집전판으로 carbon-fiber paper를 장착하였으며, acode측에는 Ti 다공판 또는 Ti 천공 foil을 집전판으로 사용하였다. 분리판은 carbon과 페놀수지의 혼합물을 주름진 Ti foil과 함께 압착하여 제조하였다. 분리판의 titanium foil면은 anode측 산소와 접하여 분리판의 부식을

방지하며 반대쪽의 carbon면은 수소에 노출되어 있다. 촉매 전극이 부착된 SPE는 양 집전판 사이에 놓이게 되며 SPE 막 자체가 gasket 역할을 하여 특별한 seal 없이도 30~50기압 운전이 가능하였다. Fig. 6에는 GE의 SPE 물 전해 공정이 도시되어 있다. 물은 deionizer 및 역삼투장치(1)를 거쳐 물탱크(2)에 공급되며 이 물은 다시 deionizer(4)를 통과하여 anode측의 물 순환 loop으로 공급된다. 물은 물높이 제어가 되는 분리기(8)와 열교환기(10)를 거쳐 전해 장치(11)의 anode측으로 공급되며 전해 반응 후 생성된 산소는 분리기(8)에서 물과 분리되어 off-gas line으로 배출된다. 산소와 분리된 물은 열교환기(10)에서 열을 방출한 후 다시 anode측으로 순환된다. 한편 cathode에서 생성된 수소도 물 분리기(12)를 거쳐 수소 분배관으로 배출되며 물은 cathode측 열교환기(14)를 지나 물탱크에 저장된 후 다시 anode측으로 공급된다. GE는 200 kW 규모의 SPE 물 전해 장치를 운전 시험하였으며, 80~150℃, 20~60기압의 운전 조건에서 1 A/cm², 1.9V의 성능으로 작동 가능하여 전력으로부터 수소로의 에너지 변환 효율은 80~90%이었다.

한편 일본은 Sunshine 계획으로 추진된 SPE 물 전해 기술 개발 결과 전류밀도 1 A/cm²에서 1.72V, 0.4 A/cm²에서는 1.54 V의 성능으로 작동되는 전해장치를 개발하였으며 제조된 수소의 순도는 99.999%이었다. 에너지 변환 효율은 86~96%로 상업용 알칼리 물 전해조의 효율은 60~70%에 비해 매우 높았다. SPE 물 전해기술은 효율이 높고, 유지가 간단하며 장치의 소형화가 가능하여 일본에서는 최근 New Sunshine 계획의 일부로 계속 기술 개발을 추진하고 있다.

3. 고온 수증기 전해

물 전기 분해 장치의 성능 향상을 위한 또 하나의 방법은 작동온도를 올리는 것이다. 물을 수소와 산소로 분해하는 반응($H_2O \rightarrow H_4 + 1/2\ O_2$)에 수반되는 에너지 변화는

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5)$$

로 표현된다. 여기서 enthalpy 변화량 ΔH는 물 전기분해시 요구되는 총 에너지량에 해당되며, Gibbs free energy 변화량 ΔG는 반응을 진행시키기 위하여 소요되는 최소한의 전기 에너지, 그리고 TΔS는 최소한의 전기에너지를 사용할 경우 요구되는 열량을 나타낸다. 각 항의 온도에 따른 변화를 Fig. 7에 도시하였다. 여기서 열역학적 측면에서 고은 수증기 전해의 장점을 찾는다면 다음과 같다.

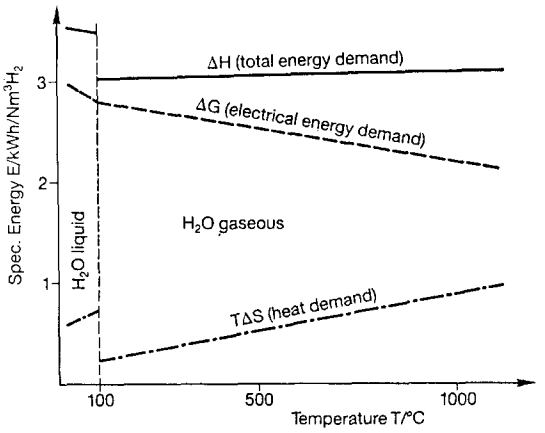


Fig. 7. Thermodynamics of water splitting.

- 액상의 물 분해보다는 수증기상 분해가 총 에너지 요구량(ΔH)이 낮다.
- 전해에 필요한 최소의 전기에너지 ΔG는 온도가 증가할수록 감소한다. 즉 고온에서의 전해시 물 분해에 필요한 에너지의 일부를 전기에너지 대신 열의 형태로 공급 가능하여 보다 높은 효율을 기대할 수 있다.

물 전해 장치의 작동 온도를 실온에서 1000℃로 올리면 물분해 반응의 가역 포텐샬이 낮아져 이론적인 에너지 요구량은 20% 정도 감소한다. 고온 수증기 전해 방법은 이러한 열역학적 잇점과 아울러 고온에서의 빠른 전기화학 반응에 의해 전압손실을 줄일 수 있다는 장점이 있다. 따라서 고온 수증기 전해법은 수소 제조 효율을 크게 향상시키리라 예상되고 있다. 현재 잘 알려진 고온 작동 전해질로는 고체산화물 막으로 산소이온 전도성 안정화 Zirconia가 있으며 수소 이온 전도성 고체 산화물은 아직 연구단계에 있다.

3-1. 원리

산소이온 전도성 세라믹막을 전해질로 사용하여 물을 전기분해할 경우 전극반응은 다음과 같다.

$$\text{anode} \quad : O^{=} \rightarrow O_2 + 2e^{-} \quad (6)$$

$$\text{cathode} \quad : H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + O^{=} \quad (7)$$

물이 공급되는 cathode에서는 물의 환원으로 수소가 제조되고 생성된, 산소이온은 전해질을 통하여 anode로 전달되어 전기화학 반응에 의해 산소가 발생된다. 따라서 전체 반응은 물이 수소와 산소로 분해되는 반응이며 생성된 수소와 산소는 고체산화물 막에 의하여 격리된다. 수소이온 전도성 세라믹 막을 이용한 고온 수증기 전해에 있어서는 SPE의 경우와 같은 전극반응이

일어난다.

안정화 Zirconia막을 사용하는 고온 수증기 전해장치는 약 1000℃에서 작동되며, 물이 분해됨에 따라 상대적으로 물 공급측의 수소 분압이 변화되어 개회로 전압이 변하게 된다. Cathode측에서의 수증기 분해 정도를 다음과 같이 나타내면

$$a = P_{H_2}/P_{H_2O}$$

반응이 진행될 수록 a값이 증가하여 개회로 전압이 증가하며, cell 온도가 감소할 수록 개회의 전압은 증가하게 된다. 900℃에서 a=0.8일 경우 이론 개회로 전압은 1 V이나 a값이 0.2로 감소하면 개회로 전압도 0.83 V로 감소한다. 물 분해에 요구되는 에너지를 절약하려면 이상적으로는 가능한한 낮은 전압에서 전해 cell이 작동되어야 한다.

3-2. 수증기 전해장치의 구성요소

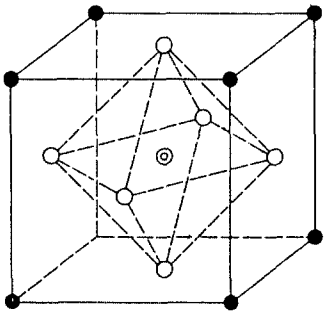
고온 수증기 전해 반응기는 기본적으로 전해질인 고체산화물과 전해질양 면에 결합되어 전기화학 반응을 촉진시킨다는 다공성 전극으로 구성된다. 대용량 수증기 전해 장치는 단위 cell들을 전기적으로 여러 개 연결하여 사용하는데 이 때에는 한 cell의 cathode와 다른 cell의 anode를 결합하는 연결재료가 필요하다. 반응기는 고온에서 작동하므로 구성 요소간의 열팽창 특성이 비슷하여야 하고 고온에서 안정한 물질로 구성되어야 한다. 산소 이온 전도성 고체산화물 막을 사용하는 전해 장치의 구성 요소는 다음과 같다.

3-2-1. 전해질

고온 수증기 전해가 가능하려면 고온에서 안정하고 $O^{=}$ 또는 H^{+} 전도성이 높은 전해질이 필요하다. 현재 산소이온 전도성 전해질로는 yttria-stabilized zirconia (YSZ)가 잘 알려져 있다. Zirconium보다 원자가가 작은 yttrium을 일부 doping 함으로써 산소 이온 vacancy가 생성되어 YSZ는 이온 전도성을 띄게 된다. YSZ의 전도도는 온도에 따라 증가하여 고온에서는 전해질 저항에 의한 전압 손실이 비교적 적으나, 1000℃ 이상에서는 구성 재료의 안전성에 문제가 있어 현재 YSZ를 전해질로 사용하는 수증기 전해 장치는 1000℃ 부근에서 작동된다.

3-2-2. 전극

전극은 전해질, 전극 및 기체의 삼상 계면이 잘 형성되어 수증기 전해 반응이 잘 일어나도록 표면적이 넓은 다공층으로 제작된다. 전해질 및 산소와 접촉하고 있는 anode 물질로는 Ca-doped $LaMnO_3$, Sn-doped In_2O_3 등의 perovskite 구조를 가지는 혼합물이 사용된다. ABO_3 형태의 perovskite 구조가 Fig. 8에 도시되어 있다.



○, anions; ●, cations A; ◎, cations B

Fig. 8. Perovskite ABO_3 structure.

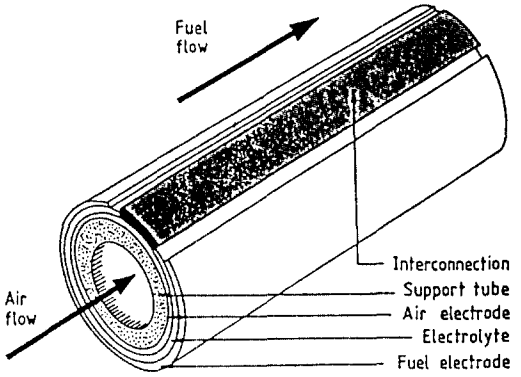


Fig. 9. Westinghouse tubular design.

물질 A의 일부를 2가 원소로 치환하면 전기적 중성을 유지하기 위하여 B물질 일부의 원자가가 변화된다($Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+4}$). 이로 인하여 B-site에는 hole이 형성되며 이 hole은 B-site간의 이동이 가능하여 p형 반도체를 이룬다. 다공성 anode의 전기 전도도는 1000℃에서 50 Ω^{-1} cm^{-1} 정도이다. 수증기 전해에서 cathode는 환원 분위기에서 작동되며 nikel 또는 cobalt 값은 값이 싸고 녹는점이 1000℃ 이상인 전이 금속이 사용 가능하다. 그러나 고온에서 장시간 기공 특성을 안정하게 유지하고, 열팽창 특성을 전해질과 근접하게 하기 위하여 YSZ와의 cermet의 형태로 사용된다. 1000℃에서 다공성 cathode의 전기 전도도는 10^3 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 정도이다.

3-2-3. 연결재료

대용량을 위해 단위 전해 cell들을 연결하는 연결 재료는 산화 분위기 및 환원 분위기를 동시에 접하고 있어 화학적으로 안정하고 전기전도성이 높은 물질이 사용된다. Mg, Ca, Sr 등으로 doping된 $LaCrO_3$가 연결재료로 잘 알려져 있으며 1000℃에서 평균 5 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 정도의 전기 전도도를 유지하는 범위에서 doping하여

사용하고 있다.

3-3. 기술 개발 현황

YSZ를 사용하는 고온 수증기 전해 반응기는 미국 Westinghouse 및 독일 Donier에서 주로 튜브형으로 제작되어 시험되었다. Westinghouse에서는 튜브형 고체산화물 연료전지를 오랜 기간동안 개발하여 왔으며 연료전지 반응의 역반응인 수증기 전해 반응도 시험하였다. Doiner에서는 1970년대 부터 Hot Elly라는 국책사업으로 고온 수증기 전해 장치 개발을 수행하였다. 일본의 New Sunshine 계획에서는 SPE전해 방법과 아울러 고온 수증기 전해법 연구도 추진하고 있는데, 종래 알칼리 전해보다 분리 효율이 크게 향상되고, 화력 및 원자력 발전소 등의 열원 근처에 설치되어 대량의 수소 제조가 가능하리라 여겨지고 있다.

3-3-1. Westinghouse 수증기 전해 기술

Westinghouse에서 개발된 튜브형 고체산화물 연료전지의 형태는 Fig. 9와 같으며, 다공성 지지체 위에 전극 및 전해질의 얇은 막이 입혀져 있다. 수증기 전해 목적으로는 연료극으로 물이 공급되어 여기서 수소가 발생하고, 산소 이온은 전해질을 따라 이동되어 공기극에서 산소가 배출된다. 다공성 지지체는 압출성형에 의하여 튜브 모양으로 제조되며, 이 위에 슬러리 coating 방법으로 공기극이 제조된다. 그 후 연결재료 및 전해질이 각각 전기화학증착법(CVD-EVD)에 의하여 입혀진 다음 마지막으로 연료극이 coating 되어 하나의 단위 cell이 제조된다. 한 단위 cell의 공기극과 전기적으로 연결되어 있는 연결재료 부분(interconnect)을 다른 cell의 연료극과 연결하면 전해 장치가 완성된다. Westinghouse에서는 최근 다공성 지지체를 사용하지 않고 공기극을 지지체로 cell을 제작하여 기체의 확산 저항에 의한 전압 손실을 방지하고 있으며 현재 연료전지로서 25 kW급 용량의 장치를 운전 시험하였다.

3-3-2. Donier 수증기 전해 기술

Donier에서 개발된 수증기 전해 장치도 튜브형의 cell을 기초로 하나 Westinghouse의 cell과는 달리 다공성 지지체가 없으며 비교적 두꺼운 링 모양의 YSZ

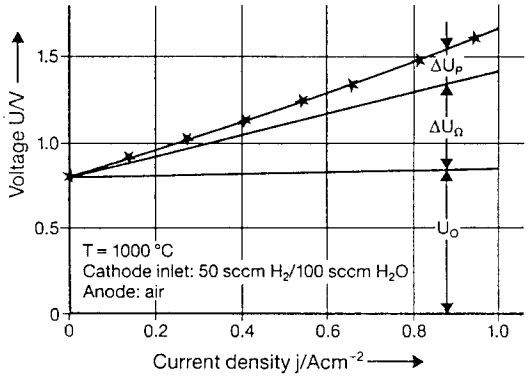


Fig. 10. Single cell characteristic at 1000°C.

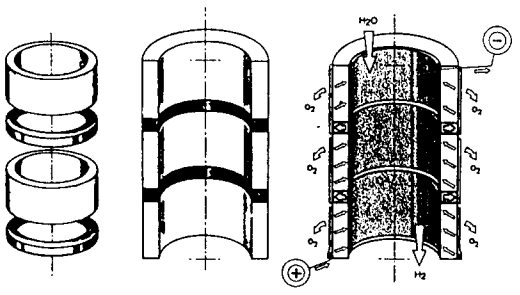


Fig. 11. Set-up of a high temperature electrolysis stack of Donier.

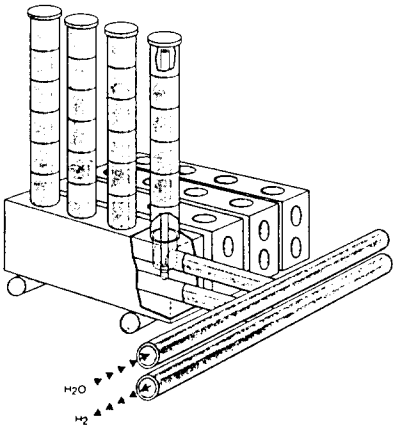


Fig. 12. Module concept.

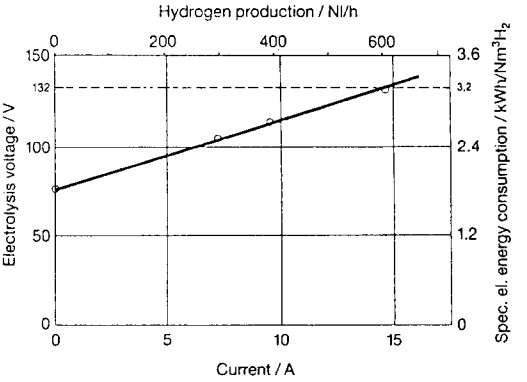


Fig. 13. Performance of Donier electrolysis module.

Table 3. Comparison of the characteristic energy data of high temperature electrolysis and conventional water electrolysis.

Energy	High Temperature Electrolisys		Conventional Water Electrolysis
	Allothermal Operation	Autothermal Operation	
Electrical (kWh/m^3H_2)	2.6	3.2	4.6
Additional Heat (kWh/m^3H_2)	0.5	—	—
Steam Generation (kWh/m^3H_2)	0.6	0.6	—
Total Efficiency (at $\eta=38\%$ for power generation)	44.7%	39.3%	31.1%
Conversion Factor (HHV of H_2 per electrical energy input)	1.36	1.11	0.77

전해질이 지지체의 역할을 대신한다. Fig. 10에는 전해질(YSZ)의 두께가 250 μm인 Doiner의 단위 전해 cell성능이 도시되어 있다. 이 단위 cell은 내부 저항에 의한 전압 손실이 전극에서의 전압 손실보다 크게 나타나고 있는데 이는 지지체로 사용되는 전해질이 두껍기 때문이며 보다 얇은 전해질 막을 사용함으로써 내부 저항 성분을 줄이면 성능 향상이 가능함을 나타낸다. Cell의 적층은 Fig. 11에서와 같이 YSZ링을 연결재료를 사용하여 길이 방향으로 여러 개 결합한 다음 양 면에 전극을 입혀 cell들을 전기적으로 직렬 연결하는 방법을 사용하였다. 전해질 제조에는 axial pressing, cell 연결에는 diffusion welding, 전극 제조에는 spray coating 방법 각각 사용되었다. Donier에서는 여러개의 적층된 cell을 Fig. 12와 같이 결합하여 대용량 수증기 전해 장치를 완성하였다. Fig. 13은 2 kW급 전해장치의 성능을 나타내고 있으며 평균 전류-전압 특성은 단위 cell의 결과와 비슷하여 scale-up에 문제점이 없는 것으로 알려져 있다. Doiner의 결과(Table 3)에 의하면 기존 물 전해 방법의 경우 전력소비량은 4.6 kWh/m^3H_2로 표준상태의 수소 1m^3을 제조하는데 4.6 kWh의 전력이 필요하나 고온 수증기 전해 방법의 경우 소비 전력을 3.2 kWh/m^3H_2 정도로 낮출 수 있으며, 전체 효율이 40~45%로 기존 전해방법의 효율 31%에 비하여 매우 높은 것으로 나타났다.

이상에서 고체고분자 및 고체산화물 막을 전해질로 사용하는 물 전기분해기술에 대하여 알아보았다. 전기분해의 원리를 역으로 적용하면 연료가 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 연료전지가 된다. SPE를 사용하는 연료전지는 미국에서 우주선용으로 개발되어 현재 소형 전원 및 수송수단용으로 개발되고 있으며, 고체산화물을 전해질로 하는 연료전지는 대형 발전용으로 개발이 활발히 진행되고 있다.