

고온 수전해에 의한 수소 제조 기술

홍현선, 추수태, 윤용승

고등기술연구원 플랜트 엔지니어링 센터

Hydrogen Production Technology using High Temperature Electrolysis

Hyun Seon Hong, Soo-Tae Choo and Yongseung Yun

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin,
449-863, Korea

ABSTRACT

High temperature electrolysis (HTE) can become a key target technology for fulfilling the hydrogen requirement for the future hydrogen economy. This technology is based upon the partial replacement of electricity with heat energy for the electrolysis. Although the current research status of high temperature electrolysis in many countries remains at the small laboratory scale, the technology has great potential for producing hydrogen at a higher efficiency than low-temperature electrolysis (LTE). The efficiency of LTE is not expected to rise above 40%, whereas the efficiency of HTE has been reported to be above 50%. The higher efficiency of HTE would reduce costs by more than 30% compared to LTE. In this study, the technical data regarding the HTE of water and the resulting hydrogen production are reviewed, with an emphasis on the application of high temperature solid electrolyte and oxide electrodes for the HTE process.

주요기술용어 : High temperature electrolysis (고온 수전해), Hydrogen production (수소 제조), Oxide electrodes and electrolyte (산화물 전극 및 전해질)

1. 서 론

신재생 에너지를 이용한 수소의 생산은 자연 환경 파괴 없이 무한정 유지되는 에너지 시스

템에 있어서 중요한 역할을 하는 환경 친화적 에너지원이라 할 수 있다. 하지만 현재 대부분의 수소는 오일이나 천연가스를 사용하여 수증기 개질 법 (steam reforming)이나 부분 산화

법 (partial oxidation) 등으로 제조되고 있으나, 오일이나 천연가스 같은 화석원료로부터 얻은 수소는 청정에너지나 재생 에너지 system에는 사용될 수 없는 단점이 있다. 하지만 물을 전기 분해하여 얻은 수소는 오염되지 않고 또한 영구적인 에너지 또는 재생에너지 시스템으로 이용될 수 있다. 이러한 수전해 이용 수소 제조법은 지금까지 주로 저온에서 시도되어 왔으나 최근에 고온에서의 사용 가능성도 모색되고 있는 실정이다. 저온에서의 물 분해는 아주 많은 양의 전기에너지를 필요로 하기 때문에 실제 산업적으로는 이용되고 있지 않는 반면, 고온에서의 수소 제조는 흡열반응인 물 분해에 필요한 에너지의 일부를 전기에너지 대신 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있어 점점 중요성을 인정 받고 있다.

1969년에 Spacil은^{1,2)} 고온 수전해 (High Temperature Electrolysis, HTE)에 대한 기초적인 이론을 제시하였는데, 물 분해 반응에 필요한 자유에너지는 반응온도가 올라감에 따라 감소하므로 수전해에 필요한 이론 전압은 감소하게 되고 따라서 고온 수전해는 저온보다 적은 전기에너지를 사용하게 된다는 것이다. 이후 HTE에 대한 이론적 또는 실험적 연구는 여러 연구자들에 의해 시도되어 왔으며 Dönitz와 Salzano의 경우 고온에서 수전해에 대한 효율을 계산하여 수소제조의 이점을 보고하였다^{3,6)}. 일반적으로 저온 수전해 법은 전기에너지 입력에 대하여 65-80% 정도의 효율을 가지고 있다. 발전소의 일반적인 열효율이 평균 40% 정도인 것을 감안한다면, 수소제조에 대한 총 열효율은 26-32%에 머무를 것이다. 이러한 열효율은 기술이 발전할수록 계속 증대하겠지만 40% 이상으로 증대할 것으로는 예상되지 않는다. 한편, 고온에서 전기분해를 이용한 수소 제조법은 매우 효율적인 방법으로 알려져 있으며, 총 열효율은 39-44% 정도이므로 발전효율보다 높은

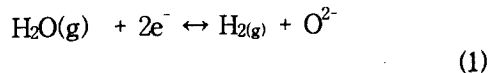
수치를 나타내고 있다. Dnitz는 고온 전기분해 수소제조법은 향후 최대 50%이상의 열효율을 갖게 될 것이라고 예상했다³⁾.

최근 들어 청정 에너지 원으로서의 고온 수전해를 이용한 수소제조에 관심이 국제적으로 높아지고 있으며, 특히 미국의 국가 연구소 (National Laboratory)를 중심으로 연구, 개발이 시도되고 있으나 국내의 경우 이에 대한 체계적인 연구는 전무한 형편이다. 본 고에서는 물의 고온 전기분해 및 수소 제조에 대한 전체적인 내용을 검토하였고 현재 연구개발에 많은 관심이 집중되고 있는 고체 산화물 전해질과 산화물 전극을 이용한 전기분해 기술을 중점적으로 조사, 분석하였다.

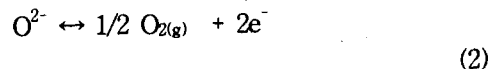
2. 물의 고온 전기 분해

2.1. 원리

그림 1은 고온 수전해에 있어서 고체산화물 전해질 (electrolyte)을 포함한 단위 셀 (cell)의 중요한 구성요소와 그 반응을 도식적으로 보여 주고 있다²⁾. 고온에서 물을 전기분해하면 순수한 수소와 산소를 얻을 수 있다. 이때 전극 반응은 음극 (cathode)에서는 물로부터 수소가 양극 (anode)에서는 산소가 발생하게 된다. 즉, 음극에서 반응은 고온에서 수증기가 아래 반응에 의해 분해되어 수소가 발생하는 반응이다.



이 반응에서 발생한 O^{2-} 이온은 고체산화물 전해질을 통과하여 양극 쪽으로 이동하게 되고 아래 반응에 의해 양극에서 산소기체로 바뀌게 된다.



따라서, 전체 반응은 다음과 같다.

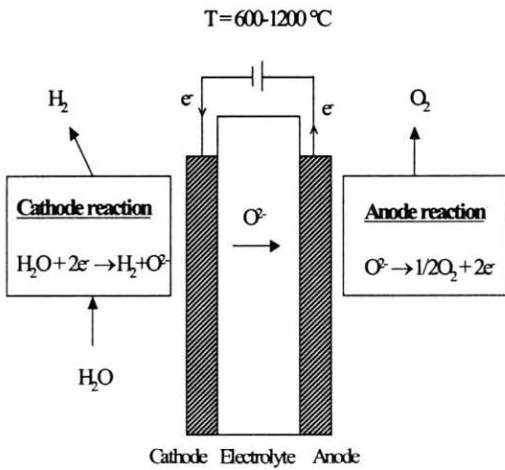
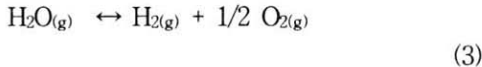


Fig. 1. Schematic illustration of HTE cell with solid oxide electrolyte and oxygen anode.



이와 같이 고온 수전해에 대한 기본적인 개발은 물 분해 반응에 기초를 하고 있다. 식 (3)에서 분해에너지 또는 반응에너지 (H)는 그림 2에서 보듯이 반응온도에 약한 함수이다. 등온 반응일 경우는 이상적으로 두 종류의 에너지 입력 (또는 출력, 반응의 방향에 따라)으로 이루어져 있다.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (4)$$

여기서 ΔH 는 엔탈피 (enthalpy) 또는 반응에 관여한 총 에너지 이고, ΔG 는 깁스 자유에너지 (Gibbs' free energy, electrical work), $T\Delta S$ 는 등온 열전달 (isothermal heat transfer, ideal heat transfer) 또는 물 분해 시 요구되는 열에너지 입력에 해당한다.

일반적으로 H_2O 의 분해 반응 혹은 역반응인 H_2O 제조 반응에서 에너지 상태에 따라 H_2O 는 기체 또는 액체 상태로 존재하게 된다. 표 1에

물의 생성열과 자유에너지 (heat and free energy of formation of water)를 정리하였다⁶⁾. 에너지 단위는 calories per gram mole을 사용하였고, 편의상 아래식에 의해 volts 단위도 함께 제시하였다.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \varepsilon \quad (5)$$

여기서 n은 반응에 참여한 전자수 이고, F는 Faraday 상수, ε 은 voltage이다.

그림 2에서 보듯이 물 분해 반응에서 자유에너지는 아주 강한 반응온도의 함수이다. 높은 온도에서는 적은 양의 전기적 일만으로도 물 분해 반응을 일으킬 수 있다. 반면에, 낮은 온도에서는 수소-산소 결합 반응으로부터 좀 더 많은 양의 일이 필요하게 된다⁷⁾.

그림 2는 작동 온도의 함수로서 수증기의 ΔH 와 ΔG 를 나타내고 있다. 액체 H_2O 의 경우 표 1

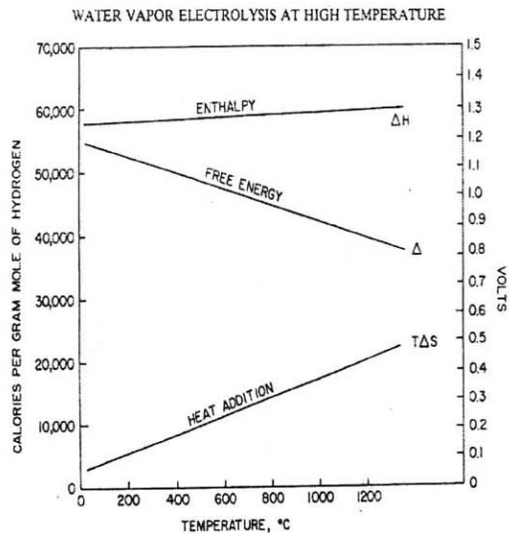


Fig. 2. The variation of enthalpy and free energy for the decomposition of water vapor as well as the level of endothermic heat required as a function of temperature (Courtesy of Salzano [6])

Table 1. Enthalpies and free energies of formation of liquid and water vapor

Liquid H ₂ O		H _{2(g)} + 1/2O ₂ → H ₂ O*					
		Cal/gmol			Volts(Thermal equivalent)		
T(°C)	ΔH	ΔG	$\Delta H - \Delta G$	ΔH	ΔG	$\Delta H - \Delta G$	
25	-68317	-56690	-11627	1.481	1.229	0.2521	
100	-67750	-53830	-13920	1.469	1.167	0.3018	
Vapor H ₂ O							
25	-57798	-54635	-3163	1.253	1.184	0.06857	
100	-57980	-53830	-4150	1.257	1.167	0.0900	
125	-58040	-53520	-4520	1.258	1.160	0.09799	
1000	-59590	-42370	-17220	1.292	0.9185	0.3733	

의 값들을 이용하여 계산하면 25 °C에서 적어도 1.229 V의 전압을 걸어야만 물 분해 반응이 시작되어 수소를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 더욱이 셀이 식지 않도록 하기 위해서는 0.251 V를, 셀이 일정한도로 유지하기 (isothermal) 위해서는 최소 1.481 V를 가해야 한다. 1000 °C에서 수증기의 수소에 대한 부분 압은, $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$, 1 이므로 필요한 최소 전압은 0.9185 V이다. 이 경우 0.3733 V에 해당하는 열이 시스템으로 물의 기화열 (heat of vaporization of water, 0.2118 V)와 함께 제공되어야 하기 때문에 총 제공 열량은 0.58 V에 해당한다. 다시 말하면, 수전해에 필요한 총 에너지의 1/3 정도가 값싼 열의 형태로 제공 되기 때문에 고온 수전해는 저온에 비해서 상당히 경제성이 있다고 할 수 있다.

2.2. 장치 구성 요소

2.2.1 개요

고온 수전해의 경우 작동온도가 600 °C 이상의 고온이므로 수열 안정성을 갖춘 고성능 양

극 및 음극의 재료의 적절한 선정과 개발이 필요하다. 고온 수전해 용 시스템구성이 가능한 형태로는 관상형, 평판형, 일체형등으로 나뉘어 질 수 있는데 기술적 구성면에서 고체 산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 구조적 시스템 구성이 비슷하다. 연료 전지의 경우 관상형태의 전지는 고온기체 밀봉이 용이하고 열주기 (thermal cycle)에 강할 뿐아니라 스택에서 결함이 발생한 전지를 하나씩 교환해 줄 수 있지만, 제조방법이 복잡하고 고가의 공정이 요구되며 지지체를 통한 기체 확산 경로 및 전자이동 경로가 길어져서 전지의 효율이 떨어지기 때문에 전지 단가가 높고 단위 부피당 성능이 낮다는 문제점이 있다. 평판형은 디자인이 단순하고 각 구성 요소들을 tape casting 법으로 제조할 수 있기 때문에 대량생산이 용이하며, 제조단가가 낮을 뿐만 아니라 단위 셀의 두께를 얇게 할 수 있다. 그러나 구성 요소에 사용되는 재료들의 열팽창계수를 일치 시켜놓지 않으면 단위 셀을 제조하거나 스택구조를 형성할 때 깨지기 쉽다는 점과 고온에서의 기체 밀봉을 필요로 한다는 점 등이 기술적

Table 2. Comparison of electrode and electrolyte for HTE

Cathode ^{a)}	Anode ^{b)}	Electrolyte	Reference
Porous Ni/YSZ cermet	PrCoO ₃	YSZ(10m/oY ₂ O ₃)	(2)
Porous Co/YSZ cermet	LaCoO ₃ , Sr-LaCoO ₃		
U ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ (30m/oY ₂ O ₃)	U ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ (30m/oY ₂ O ₃)	YSZ(10m/oY ₂ O ₃)	(8)
Porous Pt(deposited)	Porous Pt(deposited)	YSZ(10m/oY ₂ O ₃)	(11)
Porous Ni cermet	Perovskite	YSZ	(3)
Porous Co cermet	(ex. Ca-LaMnO ₃)		
Porous Pt (coated)	Porous Pt (coated)	YSZ(8m/oY ₂ O ₃)	(9)
Ni	Ni/NiO or LaMnO ₃ , LaNiO ₃	YSZ	(12)
Ni/Zirconia cermet	Sr-LaMnO ₃ (Sr-deped lanthanum manganite)	YSZ	(13)
Ni/YSZ cermet	Carbon, Polymer, Starch ^{c)} or	YSZ ^{d)}	(10)
Ni/YSZ cermet	NiO/YSZ		

a: chemically stable in H₂O/H₂ mixture, similar thermal exepansion btw anode and electrolyte(porouse cermet)

b: electronically conduction oxide, inactive with eletrolyte

c: porouse materials(diffusion limited anode performance)

d: practically the only material having the necessary high ionic conductivity(O²⁻)

으로 어려운 부분이다.

고온 수전해 시스템을 구축하기 위해서는 구조적으로 안정된 형태로 제작이 가능한 물성을 조사하는 연구가 요구된다. 특히 구성 재료들은 금속 또는 금속산화물의 형태의 범주에 한정될 수 밖에 없는데, 이들 재료들의 특성은 다음과 같다. 금속은 뛰어난 전도성을 갖지만 운전 조건인 고온의 산화분위기에서 산소와 반응하여 산화물로 변질되는 일이 없도록 안정성이 뛰어난 물질이어야 하는 제한이 있다. 또한 금속들은

산소이온에 대한 용해도 및 확산계수가 매우 작기때문에 산소 이온 전도도가 거의 영에 가깝다. 이는 금속의 경우에 음극 반응인 물 분해 반응이 전해질/전극/산소가 동시에 접촉하는 삼상 경계면에서만 일어날수 있음을 의미하는 것이므로 반드시 음극은 다공성 막으로 제작해야만 높은효율을 기대할 수 있다.

반면에 금속 산화물들은 높은 용융점 때문에 고온에서의 손실이나 미세구조의 파괴 등의 문제가 금속보다는 덜하고 경제적인 측면에서도

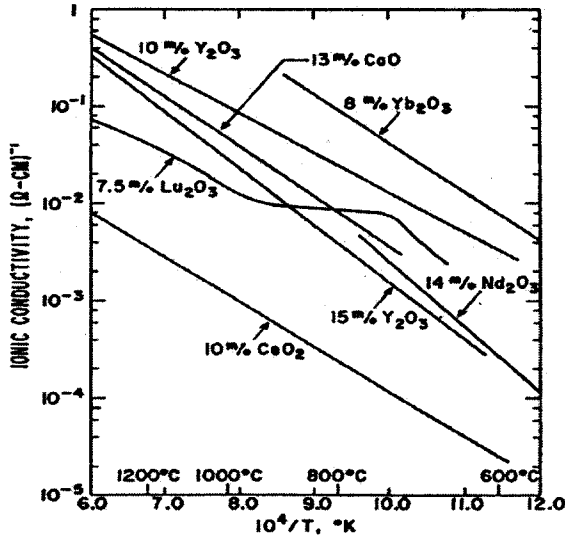


Fig. 3. Conductivity vs. reciprocal absolute temperature for various stabilized zirconias (Courtesy of Spacil [2]).

금속 혹은 귀금속보다 가격이 싸서 유리하나, 산소분압과 온도에 따라서 여러 가지 상이 존재하는 경우가 많아서 열처리과정 중에 상전이 발생하여 전극에 균열이 일어나는 문제가 발생할 수 있다. 그러므로 고온 수전해 용 전극 물질은 2-3개 종의 원소를부분적으로 치환(doping)하거나 두 종류의 산화물을 고온에서 혼합하여 고용체형태로 사용함으로써 전기전도도 및 산화반응의 활성을 높이는 기술적 개발이 요구된다. 고온 수전해 셀의 구성 요소인 전해질과 전극에 대해 좀 더 구체적으로 다음 부분에 기술하였다.

2.2.2 전해질 (Electrolyte)

전해질의 주요기능은 음극과 양극사이의 존재하여 두 전극을 분리하며, 음극에서 발생한 O^{2-} 이온을 양극쪽으로 이동하게 하는 통로의 역할을 하는 것이다. 전해질은 수전해 셀에 있어서 몇 가지 조건을 만족시켜야 하는데 다음

과 같이 정리될 수 있다.

첫째, 전해질은 기체 투과가 용이한 구조, 높은 산화물 이온 전도도 (oxide ion conductivity), 낮은 전자 전도도 (electron conductivity)를 가져야 한다.

둘째, 이러한 셀의 전해질은 전극의 용융점 (ca. 1450 °C) 아래의 온도에서 적어도 이론밀도 95% 이상으로 소결 (sintering) 되어야 한다.

마지막으로, 이온 전도도는 산소 부분압 (oxygen partial pressure)과 광범위에 걸쳐서 (0.21×10^{-17} atm) 독립적이어야 한다.

이러한 전해질 재료는 안정화 지르코니아 (stabilized zirconia)가 많이 쓰이고 있다. Yttria-doped thoria나 ceria-doped lanthania도 사용 가능한 재료로 알려져 있으나 안정화된 지르코늄 산화물의 경우가 여러 특성들이 훨씬 더 많이 연구되어져 있기 때문에 전해질 재료로 선호되고 있는 실정이다. 지르코니아의 경우 CaO, MgO, Y_2O_3 나 다른 희토류 산화물에 의해 cubic fluorite 구조가 안정화될 수 있다. 이러한 구조에서 안정화 산화물의 양이온은 지르코늄 부격자를 차지하게 된다. 안정화 양이온 (stabilizing cation)은 기지의 Zr^{4+} 보다 낮은 원자가를 갖기 때문에 전기적 중성을 위해 음이온 공공이 생기게 된다. 따라서 전해질의 이온 전도도는 음이온 농도에 비례하고, 주어진 온도, 산화물 농도에서 산화물 부분압에 독립적이게 된다. 그림 3은 이온 전도도와 절대 온도의 관계를 여러 산화물의 경우에 대하여 나타내고 있다. 적정량의 안정화 산화물보다 적거나 많은 양이 함유된 경우 이온 전도도는 감소함을 알 수 있다.

지금까지 고온 수전해에 이용된 전해질 재료 및 양극, 음극재료 들을 표 2에 정리하였다⁸⁻¹³⁾. 전해질 재료로는 8-10 mol% YSZ (Yttria Stabilized Zirconia)가 가장 보편적으로 사용되었으며 표 3에 YSZ의 여러 가지 특성을 나타내었다.

Table 3. Characteristics of YSZ (Y2O3-stabilized-ZrO2)

Fracture toughness at 25 °C (YSZ)	3 MNm ^{-3/2}
Thermal conductivity	0.02 W/cm K
Melting point	2680 °C
Standard enthalpy of formation	-1097.5 kJ/mol
Standard entropy of formation	50.4 kJ/mol K
Density	5.56 g/cm ²
Undoped ZrO ₂ (Monoclinic)	
YSZ(8mol%Y ₂ O ₃)	5.90 g/cm ²
Electrical conductivity	0.12 Ω ⁻¹ cm ⁻¹
YSZ(9mol%Y ₂ O ₃) at 1000 °C	
YSZ(9mol% Y ₂ O ₃) at 600 °C	0.006 Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Thermal expansion coefficient	8.12 cm/cm K
Undoped ZrO ₂ from 20 to 1180 °C	
YSZ(9mol% Y ₂ O ₃)/from 100 to 1000 °C	10.8 cm/cm K
Bend strength	300 MPa
YSZ(8mol% Y ₂ O ₃) st 20 °C	
YSZ(8mol% Y ₂ O ₃) st 1000 °C	225 MPa

2.2.3 음극 (Cathode)

음극 측에서 일어나는 반응은 고온의 H₂O가 분해되어 수소 gas와 O²⁻ 이온이 생성되는 반응으로, 양극 측의 반응과는 무관하다. 따라서, 음극 재료 선택은 작동 방식에 좌우되지 않는다. 또한, 음극은 물과 접촉하여 수소를 발생시키는 곳이기 때문에 H₂O/H₂ 혼합물에 안정하여야 하고 많은 양의 H₂O를 함유할 수 있어야 한다. Ni 과 Co, Ru, Pt 등은 화학적으로 H₂O/H₂ 혼합물에 매우 안정하여 90%이상의 H₂O를 포함한 대기에서도 사용이 가능하다. 반면에 Fe는 H₂O와 쉽게 반응하여 음극으로 사용이 매우 제한적이다. Mn역시 비슷한 한계를 가지고 있으며, Cu의 경우 H₂O에는 안정하나 낮은 용점으

로 사용에 제한을 받고 있다. 현재 가격이나 성능 면에서 Ni이 가장 적절한 재료로 사용되고 있다. 하지만 Ni의 경우 전해질 재료인 YSZ와 열팽창계수가 다르고 운전 중에 결정립 성장이 일어날 수 있기 때문에 계면 부위에서 응력집중이 생기고 균열 또는 박리현상이 일어날 가능성이 있다. 따라서 Ni은 다공성 조직의 유지와 열팽창계수 차이를 줄이기 위해서 Ni/YSZ 서멧 (cermet) 형태로 제조하여 사용하는 것이 일반적이다. Ni/YSZ 서멧 음극의 전기 전도도는 Ni 함량에 따라 결정되며 40% 정도의 함량에서 우수한 성능을 나타내고 있다.

한편, Ni/YSZ 서멧 이외에 다른 물질을 이용하여 고온에서 물 분해하는 것도 가능한데 Pound는⁸⁾ U₂O₈-Y₂O₃ 전극을 이용하였고,

Table 4. Characteristics of Ni/YSZ cermet

Melting point (melting point of nickel)	1453
Density (30 vol% nickel)	6.87 g/cm ³
Conductivity at 1000 °C (30 vol% nickel, 30% porosity)	~ 500 Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Thermal expansion coefficient (30 vol% nickel, 30% porosity)	~ 125 10 ⁶ cm/cm K
Strength at 25 °C(30 vol% nickel, 30% porosity)	~ 100 MPa

Dönitz는⁵⁾ Co 서멧을, Arashi의⁶⁾ 경우는 Pt 서멧을 이용하여 고온 수전해 실험을 수행하였다. 최근에 Lawrence Livermore National Laboratory에서는¹⁰⁾ Cu/YSZ 서멧을 이용해 natural gas-assisted-steam electrolyzer를 개발 중에 있다 (표 2 참조). 하지만 아직까지 모든 성능면에서 Ni/YSZ 서멧보다 우수한 성질을 나타내는 재료를 개발하지는 못하고 있는 실정이다.

표 4은 Ni/YSZ 서멧의 특성을 보여주고 있다. Ni/YSZ 서멧은 입도분포와 함량을 조절함으로써 열팽창계수 및 전기전도도를 조절할 수 있다. Ni 함량이 30 vol% 이상일 경우에 전기전도도는 그 이하일 경우보다 1000배 이상의 높은 수치를 보이고 있기 때문에 가능한 이 조성 범위에서 전극을 제조하는 것이 좋다. 또한, Ni/YSZ 서멧의 열팽창 계수는 Ni 함량에 따라 비례적으로 증가해 되는데, 만일 Ni의 함량이 30 vol% 이상 증가하게 될 경우 서멧의 열팽창 계수는 YSZ 전해질 (10.510⁻⁶ /K) 보다 커지게 되어 고온에서 손상의 위험이 있다. Ni/YSZ 서멧의 경우, 고온에서 작동하는 동안 Ni 입자가 소결되어 입자 조대화 현상이 일어날 수 있다. 이러한 입자 조대화는 전극의 반응 표면적을 감소시키고, 전기전도도를 감소시킨다. 이러한 소결 속도는 Ni의 입자분포가 넓고 양이 많을

수록 속도는 증가한다. 결국 이러한 다공성을 유지하면서 미세구조를 오래 유지토록 하는 것이 어렵기 때문에 아직도 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

2.2.4 양극 (Anode)

가장 널리 사용되는 양극 재료는 합금 원소가 첨가된 LaMnO₃이며 저 원자가 원소로 치환함으로써 Mn⁴⁺의 양이 증가되어 전자 전도도가 향상된다. Sr-doped LaMnO₃ (LSM: Strontium doped Lanthanum Manganite)는 산화분위기에서 높은 전도도를 가져서 현재 가장 보편적인 양극 재료로 사용되고 있다. La³⁺ 이온의 Sr²⁺ 로의 치환은 전하 보상을 위해 Mn⁴⁺ 양이 증가하여 전기 전도도를 증가시킨다. 즉, Sr 첨가량에 의해 전기전도도 및 열팽창 계수가 결정되어 진다.

ABO₃ perovskite 구조를 갖는 LaMnO₃는 p-type 전도체로 상온과 700 C에서 각각 약 10⁻⁴ S/cm 의 높은 전기전도도를 갖는다. 이러한 LaMnO₃ 전도도는 A자리나 B자리에 저 원자가의 양이온을 치환할 때 생성되는 산소 이온 공공의 증가에 따라 향상된다. LaMnO₃의 열팽창 계수는 약 11.210⁻⁶ cm/(cmK)이나, Sr이 첨가되면 열팽창 계수는 증가하여

La_{0.79}Sr_{0.20}MnO₃의 조성에서 12.410⁻⁶ cm/(cmK)로 YSZ 보다 크게 나타난다. 그러나 LSM은 기계적 강도가 낮고 다공성의 구조를 가지며 두께가 얇기 때문에 작동온도에서 전해 질이나 음극에 영향을 미치지 않으므로 양극으로 적당하다. 다만 YSZ와의 반응성은 양극 물질의 화학 조성에 의존하기 때문에 반응을 최소화 시키기 위하여 La의 양을 줄이는 조성이 시도되고 있다.

3. 기술 개발 현황

3.1 연구 동향

고온 수전해 (High Temperature Electrolysis)에 대한 개념은 1969년에 Spacil에 의해 처음으로 제시되었다^{1,2)}. 그 이론적 기초는 물을 분해하는 데 필요한 자유에너지는 반응온도가 올라감에 따라 감소하므로 수전해에 필요한 전기에너지는 감소하게 되고, 따라서 고온 수전해는 저온보다 적은 전기에너지를 사용하게 된다는 것이다. 이후 1970년대에는 이에 대한 연구가 거의 전무하였으나, 1980년대 들어 고온 수전해에 대한 이론적 또는 실험적 연구뿐만 아니라 고온에서 수전해에 대한 효율이 여러 연구자들에 의해 연구되었다^{3,4,8,14-16)}.

Pound와 Bockris는⁸⁾ 고온 수전해 cell 전극으로 U₃O₈을 사용하였는데, 실험 결과에 의하면 이 물질은 1500 K에서 매우 높은 전자 전도도를 가지고 있었으며, 1800 K의 수소와 산소 분위기에서도 분해되지 않았다고 보고하였다. 또한 이온 전도도와 전자 전도도를 동시에 가지고 있어 물이 기공 사이로 침투해 들어와서 산소와 수소가 밖으로 빠져 나간다고 보고하여 고온 수전해 셀에 있어 이상적인 전극 물질이라고 제안하였다.

Liepa¹⁶⁾는 전기에너지와 석탄으로부터 얻은 열에너지를 이용하여 평균적으로 1000 C에서

작동하는 HTE 시스템을 고안하였고, 여러 시스템 작동 공정에 대하여 연구하였다. 최적의 공정일 경우 HTE를 이용한 수소제조 단가가 (\$13-17/GJ) 다른 방법의 수소제조 단가와 비교하여 경쟁력이 있음을 보고하였다.

1990년대 들어 일본의 Arashi는⁹⁾ 열원으로 고집적 태양광 (concentrated solar radiation)을 이용하여 HTE 법으로 수소제조를 시도하였다. HTE 시스템의 전류 효율 (current efficiency)은 98%였고 electrochemical efficiency는 71%까지 도달하였다. 특히 HTE 셀을 태양열 변환 (solar thermoelectric conversion)과 연결할 경우 일차에너지 (primary energy)로 태양광만으로 수소제조가 가능하였고 이때 총 효율이 20-28%가 된다고 보고하였다. 이 효율은 광기 전력 전해 (photovoltaic electrolysis)의 두 배 가까이 된다. 결론적으로 그는 태양광을 이용한 HTE 시스템은 청정 수소를 얻기 위한 유망한 수소제조법이라고 제안하였다.

2000년대 들어서는 미국의 국가 연구소를 중심으로 고온 수전해 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. Idaho National Engineering & Environmental Lab의 Herring은¹³⁾ 고체 산화물 전지 기술을 바탕으로 고온 수전해 시스템을 구축하였다. Development of a hightemperature solid oxide electrolyzer system에 관한 발표자료(2003년 5월)에 의하면 약 76%의 cell stack efficiency를 갖는 것으로 보고 하였다. 또한, 향후 2010년까지 94%까지 증가시킬 것을 목표로 하고 있다. Lawrence Livermore National Lab의 High Efficiency Steam Electrolyzer"에 관한 자료(2003년 5월)에 의하면 1 kW급 수소 발생 장치를 설계하였음을 발표하였으며, 고온 가압조건에서 메탄을 이용한 반응에서 최대 5 kW급 시스템을 2006년 까지 제작할 계획을 보고하였다¹⁰⁾.

3.2 경제성 및 전망

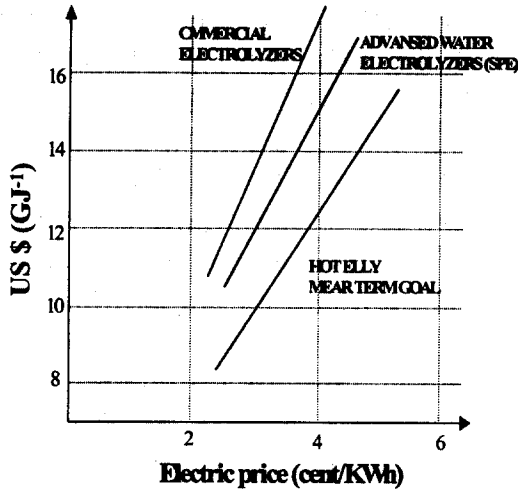


Fig. 4. Cost of electrolytic hydrogen (Courtesy of Quandt [19]).

저온 수전해에 의한 수소 제조 가격은 현재 오일이나 천연가스 등의 화석 연료로 제조된 수소보다 훨씬 비싼 것으로 나타나고 있다. 표 5에서 보면 석탄 가스화법 (gasification of coal) 보다는 두 배 이상, 수증기 개질법 (steam reforming) 보다는 세 배 이상 비싼 것으로 나타나고 있다¹⁶⁻¹⁸⁾. 다만 태양에너지나 풍력, 연료 전지 등 신재생 에너지 개발이 진전될 경우 수소 제조 가격의 감소를 가져올 수 있으나 여전히 화석 연료로 제조하는 방법과의 가격 경쟁에서 우위를 점하지는 못할 것으로 예상하고 있다. 하지만 현재 전 세계적으로 대두되고 있는 환경문제로 이산화탄소 규제조치가 있을 경우는 청정 수소 제조법에 대한 변수로 작용할 수 있을 것이다.

그림 4는 일반적인 저온에서의 물의 전기 분해와 고체 고분자 전해질 전기분해(SPE, Solid Polymer Electrolysis)와 고온 수전해 (HTE)의 수소 제조 단가를 보여 주고 있다²⁰⁾. 고온 수전해의 장점이 특히 높은 전력 단가 (high power price)의 경우 분명히 나타나고 있다. 예를 들어 전력 단가가 4 cent/KWh 일 때, 일반적인 물의

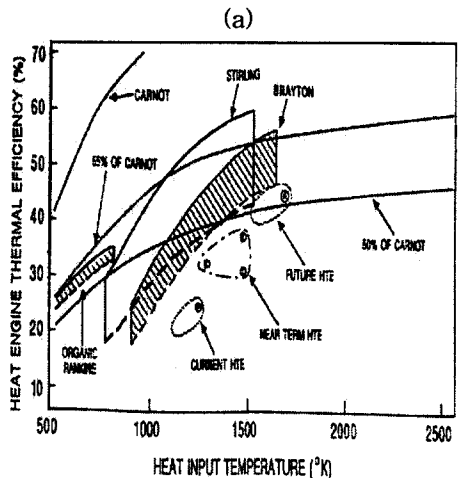
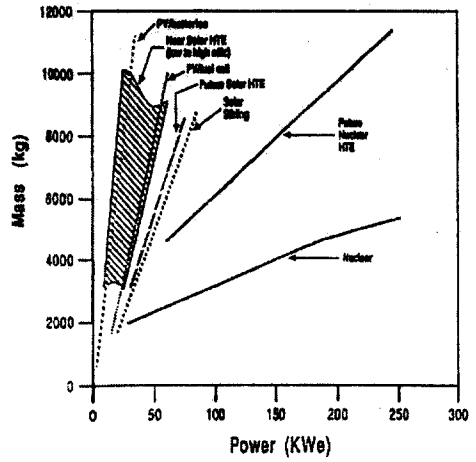


Fig. 5. (a) Comparison of mass-to-power ranges for HTE systems to other space-related power cycles (Courtesy of Morehouse [7])

(b) Thermodynamic cycle range comparison as a function of the temperature of the heat input (Courtesy of Morehouse [7])

전기 분해 비용은 17.3 dollar/GJ 이고, SPE 비용은 15.2 dollar/GJ 정도이고, 고온 수전해 (HOT ELLY) 시스템의 예상 비용은 12.3 dollar/GJ 임을 알 수 있다. 이는 고온 수전해의

Table 5. List of capital cost and production cost for each of the techniques

Production Technology	Installed Capital Cost	Production Cost
Steam Reformation-CH ₄	\$100million	\$ 6.6/GJ \$ 6~9/GJ (16) \$ ~11/GJ (17) \$ 6~10/GJ (18)
Electrolysis	\$250million	\$ 25.8/GJ \$ 13/GJ (17) \$ 10~20/GJ (18)
Partial Oxidation of Fuel Oil	\$248million	\$11.3/GJ
Gasification of Coal	\$400million	\$15.9/GJ \$13~14/GJ (16) \$7/GJ (17) \$8~13/GJ (18)
Gasification of Biomass	\$235million	\$21.7/GJ

경우 일반적인 저온 수전해보다 약 30% 절감된 비용임을 나타내고 있다. HOT ELLY 프로젝트는 1977년 독일에서 시작되었고 high-temperature gaseous phase electrolysis 형태의 물 분해 시스템으로 이론적인 효율은 50% 정도로 예상하였다. 하지만 아직까지 HOT ELLY 시스템의 수소제조 단가는 수증기 개질법보다 비싼 것으로 나타나고 있다. HOT ELLY 시스템의 분석에 의하면 수소제조 단가의 80%는 전기료에 기인한다고 알려져 있다. 따라서 수증기 개질법 정도로 비용을 줄이기 위해서는 수전해에서 전력사용을 줄여야 하는데 아직까지 뚜렷한 해결책은 제시되고 있지 않으나 여러 가지 방법이 시도되고 있다.

현재까지 수전해 cell의 온도를 높이기 위한 열원 (heating source)으로 원자력 발전기나 태양을 이용한 열 에너지 등이 적용 가능한 것으로 알려지고 있다. 특히 고집적 태양열

(concentrated solar radiation)을 이용할 경우 깨끗하고 소모되지 않으며, 경제적인 열에너지 원이라는 장점이 있다. Arashi는⁹⁾ 물 분해에 필요한 전기에너지 이외의 열에너지의 열원으로 고집적 태양 에너지를 이용하여 효율적으로 수소제조에 성공하였다. 이는 태양열 같은 경제적인 열원을 사용함으로써 고온 수전해 법 수소제조 단가를 크게 낮출 수 있다는 것을 보여주고 있다. 또한, Martinez-Frias는²⁰⁾ 고효율의 Natural Gas-Assisted Steam Electrolyzer (NGASE) 시스템을 제안하였다. NGASE 시스템은 천연가스를 양극 측에 흐르게 하여 전해기 양쪽의 화학 포텐셜을 낮춤으로써 전기에너지 사용을 줄일 수 있게 고안되었다. 이 시스템의 효율은 최대 70%까지 증가하여 일반적인 저온 수전해의 26-32%의 효율보다 월등히 높은 수치를 나타내고 있다. 이처럼 1990년대 이후 고효율의 고온 수전해법을 개발하기위해 새로운

시스템들이 제안되고 있는 실정이며 이에 따라 향후 고온 수전해 수소 제조 단가는 더욱 감소되어 수증기 개질법과 비교하여 경쟁력이 있을 것으로 사료된다.

HTE에 대한 현 기술은 합리적인 효율성을 바탕으로 이루어져 있으나 아직까지 이에 필요한 질량, 부피, 셀 면적은 상당히 큰 편이다. 하지만 가까운 미래에는 디바이스 크기 감소와 더불어 상당한 사이클 효율의 증가가 예상되고 있다. 그림 5(a)은 HTE 시스템에 대한 질량 대 전력 범위 (mass-to-power range)의 비교를 보여주고 있다. 현재 HTE 기술에 대한 곡선은 거의 세로축과 일치하고 (높은 질량 대 전력) 있음을 알 수 있다^{7,21)}. 하지만 가까운 장래의 HTE 기술은 그림에서 빗금 친 부분에 해당하며 광기전력 (photovoltaic) 시스템과 함께한다. 미래의 HTE 기술은 최고의 solar dynamic과 비슷하며, 더 나아가서는 nuclear dynamic system과 근접해 가고 있음을 보여주고 있다. 한편, 사이클 효율과 작동온도 입장에서 비교를 그림 5(b)에 볼 수 있다. HTE 사이클이 Brayton-stirling cycle 곡선 밑으로 근접해 감에 따라 작동 온도는 점점 더 상승해가고 있음을 알 수 있다. 이는 HTE 시스템이 작동온도의 제한을 야기하는 왕복이나 회전운동을 포함하지 않기 때문에 좀 더 높은 온도에서의 운전이 가능할 수 있다는 것이다. 미래에는 1800 K까지의 고온에서 작동하는 HTE 시스템이 가능할 것으로 예상하고 있다.

4. 결론 및 제안점

이상에서 살펴본 바와 같이 수전해에 의한 수소 제조는 고가이므로 물 분해에 요구되는 전기 에너지를 고온의 열에너지로 일부 대체시켜 효율을 높이고 경제성을 올리려 많은 시도가 이루어져 오고 있다. 이러한 고온 수전해법은 최대 50% 이상의 효율이 기대되는 기술이

며, 저온 수전해법에 비해 30% 이상 비용의 절감이 가능한 것으로 보고되고 있다. 고온 수전해에 의한 수소 제조 기술 가운데 전극 및 전해질 재료 제조는 이미 상용화되어 있는 고체 전해질 연료 전지 (SOFC) 재료를 이용하여 공정 변수를 조절함으로써 미세구조 등을 개선하여 성능을 향상하는 방법이 있고, 여러 연구자들이 제안한 것처럼 SOFC 재료와는 다른 재료를 새롭게 설계하여 성능향상을 도모하는 방법이 있다. 이와 같은 새로운 시스템의 개발이외에도 기존의 실용화된 방법도 전기분해 효율의 제고를 위한 시스템 가격의 저렴화, 운전기술의 개선 등 아직도 많은 분야에서 연구개발을 요하고 있으므로 이들 부분에 대한 지속적인 연구도 필요하다.

특히 고효율 수소제조를 위하여 다양한 분야에 대한 기술 개발과 분석이 집중적으로 필요한데 신소재 개발, HTE 시스템 최적화, 대체 열원 및 신개념 HTE 시스템 개발 등을 통하여 다른 수소제조법과 경쟁력 있는 기술을 개발할 수 있을 것으로 예상된다. 이를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

- 1) 고온 수전해법에서 얻을 수 있는 이점들을 파악하고, 고온 수전해 셀 구성 요소와 시스템 설계 대상을 명확히 구분하기 위해서 체계적이고 깊이 있는 techno-economic와 시스템 엔지니어링적 분석이 요구된다.
- 2) 고체 산화물 연료전지 (SOFC) 기술에 기반을 둔 HTE 구성 요소와 시스템에 대한 지속적인 개발이 요구된다. 이러한 HTE 시스템 개발 시 디자인과 성능은 수명 (life)과 신뢰성 (reliability)을 최대화하는데 목표를 두어야 한다.
- 3) 새로운 고온 수전해 전극 (음극 & 양극) 및 전해질 재료 물질의 설계 및 개발을 통한 성능 향상이 요구된다. 새롭게 설계된 재료 물질은 물성평가와 고온 수전

해 용으로서의 사용 가능성 파악을 우선으로 연구하는 것이 필요하다.

- 4) 고온 수전해시 필요한 열원으로서 고 집중 태양광이나 원자력 에너지 등을 이용하는 새로운 개념의 HTE 시스템에 대한 연구가 필요하다. 이는 고 효율 수소제조에 대한 사항으로 향후 고온 수전해 시스템 개발이 진행될 경우 다른 수소제조법과의 경쟁력을 얻기 위해 고려해야 할 필수 사항이다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) H.S. Spacil and C.S. Tedmon, Jr., J. Electrochem. Soc. Vol. 116, 1969, p. 1618.
- 2) H.S. Spacil and C.S. Tedmon, Jr., J. Electrochem. Soc., Vol. 116 (1969) 1627.
- 3) W. Dönitz, E. Erdle and R. Streicher, In: H. Wendt, editor. Electrochemical Hydrogen technology, Amsterdam: Elsevier, 1990
- 4) W. Dönitz, G. Dietrich, E. Erdle and R. Streicher, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 13 (1988) 283.
- 5) W. Dönitz and E. Erdle, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10 (1985) 291.
- 6) F.J. Salzano, G. Skaperdas and A. Mezzina, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10 (1985) 801.
- 7) J.H. Morehouse, Int. J. Hydrogen Energy,

Vol. 15 (1990) 349

- 8) B.G. Pound, D.J.M. Bevan and J.O'M. Bockris, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 6 (1981) 473.
- 9) H. Arashi, H. Naito and H. Miura, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 16 (1991) 603.
- 10) A.L. Vance, 2003 Hydrogen & Fuel Cells Merit Review Meeting, Berkeley, CA, May 20, 2003.
- 11) G.B. Barbi and C.M. Mari, Solid State Ionics, Vol. 6 (1982) 341.
- 12) S. Dutta, D.L. Block and R.L. Port, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 15 (1990) 387.
- 13) S. Herring, R. Anderson, J. O'Brien, Paul Lessing and C. Stoots, 2003 Hydrogen & Fuel Cells Merit Review Meeting, Berkeley, CA, May 20, 2003.
- 14) R.M. Bowman, J.J. Bassam and K.F. Blurton, Proc. 15th Intersociety Energy Conversion Engng Conf., (1980) 1725.
- 15) N.J. Maskalick, Technical Progress Report of Brookhaven National Laboratory, BNL-34840 (1984) 1.
- 16) M.A. Liepa and A. Borhan, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 11 (1986) 435.
- 17) J.O'M. Bockris, B. Dandapani, D. Cocke and J. Ghoroghchian, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10 (1985) 179.
- 18) J.E. Funk, 10th World Hydrogen Energy Conference (1994)
- 19) K.H. Quandt and R. Streicher, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 11 (1986) 309.
- 20) J. Martinez-Frias A. Pham and S.M. Aceves, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 28 (2003) 483.
- 21) Buden et al., 19th IECEC Proc., Vol. 1, San Francisco, CA (1984) 89.