

수소 생산을 위한 물 전기분해 이해 및 기술동향

이재영[†] · 이영미 · 엄성현

광주과학기술원 환경공학과 Ertl 연구실
(2008년 7월 17일 접수)

Understanding Underlying Processes of Water Electrolysis

Jaeyoung Lee[†], Youngmi Yi, and Sunghyun Uhm

Electrochemical Reaction and Technology Laboratory (ERTL), Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 500-712, Korea

(Received July 17, 2008)

현재 수소에너지는 화석연료의 고갈과 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 가능성 있는 자원으로 그 중요성은 점점 커지고 있으며 지금까지 비 화석연료로부터 수소를 생산하는 방법 중에서 관심을 받는 기술은 물 전기분해이다. 물 전기분해는 전기에너지를 이용하여 무한정한 원료인 물로부터 고순도의 수소와 산소를 생산할 수 있는 친환경적인 방법이다. 본 총설에서는 물 전기화학반응의 기본원리와 종류, 최근 국내외 기술 개발현황과 발전가능성에 대해서 기술하고자 한다.

Hydrogen energy becomes more attractive in that it can resolve the exhaustion of fossil fuels and their environmental problems. Until now, water electrolysis has been a interesting technique to produce hydrogen from non-fossil fuels. In principle, water electrolysis is an environmentally friendly technique to split water into hydrogen and oxygen, so that it can be utilized without any limitation of resources. Herein, we introduce basic understanding and three types of water electrolysis. Furthermore, the research trend and patent analysis will be followed along with an outlook.

Keywords: water electrolysis, hydrogen, oxygen, technical trends, environmental friendly technique, energy source

1. 서 론

한정된 화석에너지로 인해 최근 유가의 고공행진이 계속되고 있어 대체할 새로운 에너지 개발이 시급해지고 있다. 또한 지구 온난화 문제가 대두됨에 따라 온실가스가 발생하지 않는 친환경 에너지 개발에 적극 나서고 있다.

수소를 연료로 사용할 경우에 연소 시 극소량의 NOx를 제외하고는 공해물질이 생성되지 않기 때문에 현재 화석에너지가 갖고 있는 환경 오염문제를 해결할 수 있다. 뿐만 아니라, 무한정한 물을 원료로 하여 제조할 수 있으므로, 향후 화학에너지 고갈에 대한 궁극적인 대안으로 각광받고 있다. 이와 같이, 수소에너지 기술은 이미 그 중요성이 국제사회에 너무나 널리 알려져 왔다. 따라서 미국·일본·독일을 비롯한 기술선진국들은 21세기 에너지문제와 환경문제를 한꺼번에 해결할 수 있는 거의 유일한 대안으로 수소에너지 기술의 연구에 심혈을 기울여 왔으며, 이미 상당한 성과를 거두고 있다. Figure 1에 나타내듯이 현재 가장 많이 이용되는 수소의 제조기술은 화석연료를 개질하는 것이다. 하지만 여전히 화석연료를 사용한다는 점에서 자원고갈의 문제를 해결할 수 없다. 그러므로 궁극적으로 무한정한 물과 유기 물질을 원료로 하는 재생가능 에너지원으로부터 얻는 방법에 초점을 맞춰야 한다. 비 화석 연료로부터 수소를 제조하는 기술로써 지금까

지 가장 잘 알려져 있고, 실용화된 기술은 물 전기분해가 유일하다. 열 화학법, 광 촉매법 및 생물학적 제조방법 등의 기타 방법들은 아직까지 기초연구단계로 실용화 기술이 개발되기 위해서는 많은 문제점들이 해결되어야 한다. 현재 상용화되어 있는 태양력과 풍력 같은 신 재생에너지들은 태양이 비추거나 바람이 불 경우에만 생산이 가능한 비연속적인 에너지원이므로, 이를 연속적인 형태로 이용하기 위해서는 다른 수단으로 에너지를 생산/저장할 수 있어야 한다. 이에 따라 물 전기분해에 의한 수소제조가 가장 바람직한 전력저장 수단으로 평가되고 있다[1-8].

물 전기분해는 가장 간단하면서도 신뢰성이 높고 대량생산이 용이하며, 고순도의 수소를 얻을 수 있다. 고순도의 수소는 연료전지기 작동 시 내구성을 증가시키고, 환경오염물질을 발생시키지 않는다. 하지만 물 전기분해에 의한 수소 생산의 경우 전력을 소모하기 때문에, 실용화되기 어려운 단점을 가지고 있다. 신 재생에너지와 잉여전력을 이용을 하여, 물 전기분해 기술의 경제성을 확보해야 한다. 이를 위해 물 전기분해를 통한 수소생산의 효율성을 높이는 시스템의 개발과 수소소발생에 활성이 높은 전극촉매 제조기술 연구가 필요하다.

2. 물 전기분해

물 전기분해는 전기를 가했을 때 물이 분해되어 수소와 산소를 발생하는 반응이다(Figure 2).

[†] 교신저자 (e-mail: jaeyoung@gist.ac.kr)

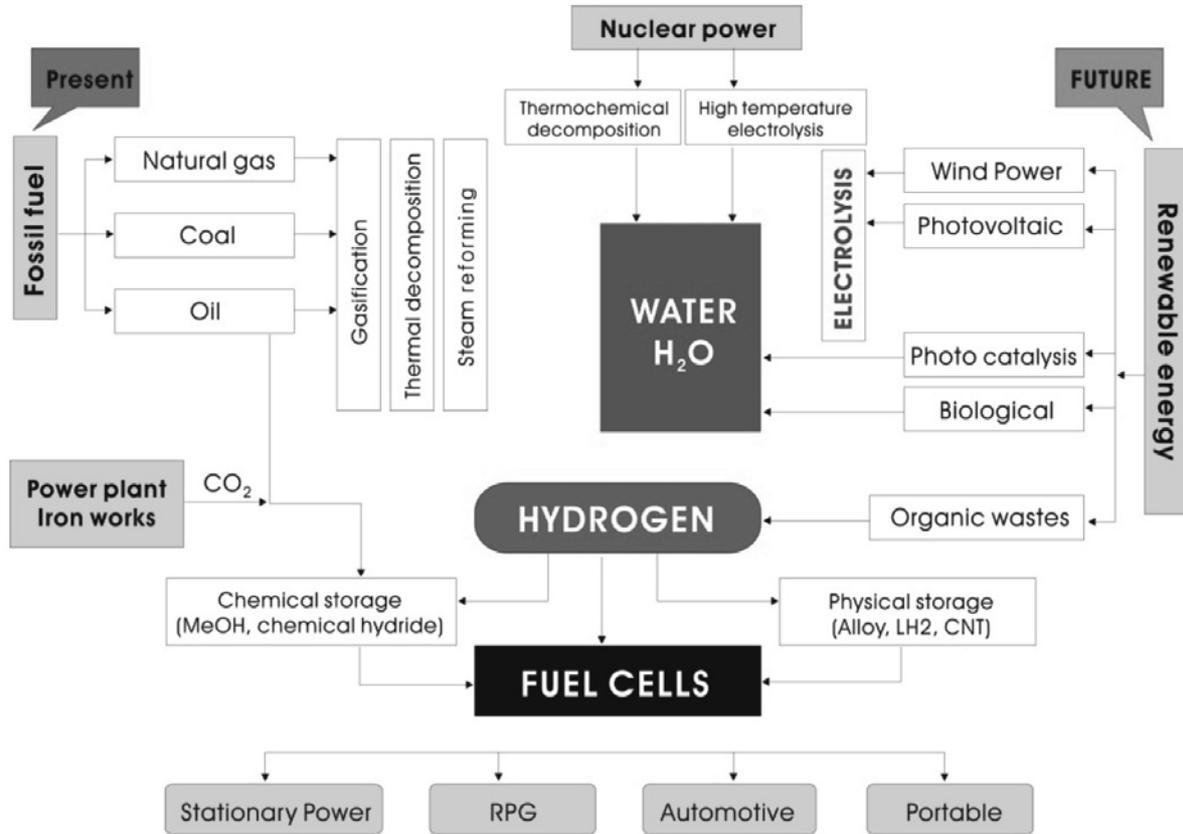


Figure 1. Hydrogen production and applications.

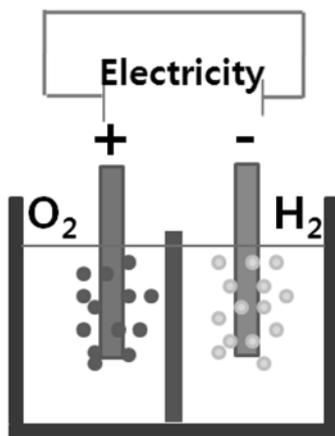
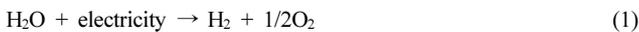
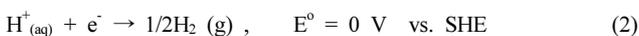


Figure 2. Schematic representation of water electrolysis.



물 전기분해에서 성능을 결정하는 가장 대표적인 것은 전극촉매이다. 전극물질과 표면상태에 따라 필요한 전압과 성능이 결정된다. 식 (2)는 전극표면에서의 가역적인 전기화학적 반응이다.



일반적으로 수소발생을 위해 전극표면에서 Figure 3과 같은 반응단계가 일어난다.

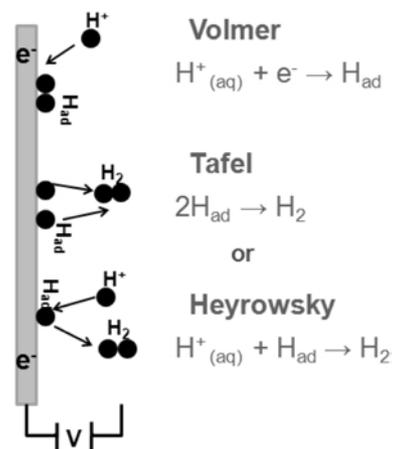


Figure 3. On the origin of hydrogen evolution reaction[9].

수소이온은 환원되면서 전극에 수소원자 형태로 흡착하게 된다 (Volmer 반응). 그 다음 하나의 흡착된 원자와 용액의 수소이온이 반응(Heyrowsky 반응)하거나, 두 흡착원자의 결합(Tafel 반응)에 의하여 수소가 발생한다. 위의 반응은 전극물질에 따라 수소발생속도가 다르며, 그 활성도는 수소발생의 효율을 결정한다. 수소발생에 활성을 가지는 촉매를 각 금속별로 수소와의 결합력과 전류를 plot한 결과를 volcano curve로 Figure 4에 나타내었다. 그래프에 따르면 백금을 비롯한 귀금속 촉매가 수소발생에 가장 좋은 촉매이며, 니켈, 코발트, 구리 등의 촉매도 우수한 수소발생능력을 가진다.

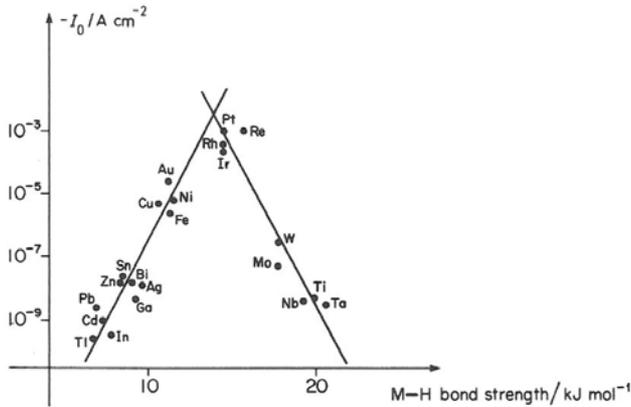
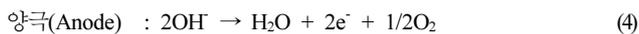
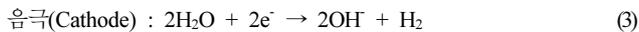


Figure 4. Dependence of exchange current density for the hydrogen evolution reaction on the strength of the metal-hydrogen bond formed in the electrode reaction[2,10].

3. 기술개발동향

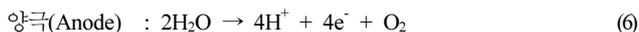
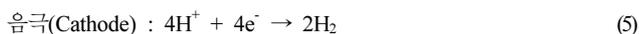
현재 수소발생에 사용되는 물 전기분해기술은 크게 3가지로 구분할 수 있다.

첫 번째, 물에 전기를 통하게 하기 위해 전해질인 알카라인 용액(NaOH, KOH)을 사용하고, 양극과 음극 사이에 격막을 통하여 생성된 가스를 분리하는 알카라인 물 전기분해(Alkaline Electrolysis)가 있다. 알카라인 전기분해에서의 각 전극 반응은 아래와 같다.



알카라인 전기분해의 장치에는 단극식과 양극식이 있다. 단극식은 탱크안에 전극을 평행으로 연결한 형태이다. 이 디자인은 설치와 보수가 간단하지만 낮은 온도와 낮은 전류밀도에서 작동하는 단점이 있다. 반면 양극식의 경우 여과장치와 같이 전극을 교차하고, 분리막으로 연결한다. 셀을 병렬로 연결하기 때문에 높은 셀 전압을 가진다. 이 디자인은 높은 전류밀도를 가지고 고압의 가스를 생산할 수 있지만, 보수가 어려운 단점을 가진다. 이 방법은 실용화 단계에 있고, 높은 에너지 효율을 나타내며 설치 비용이 PEM 전기분해보다 적다. 하지만 알카라인 용액의 부식성으로 인해 내식성이 큰 전극이 필요하며, 농도유지를 위해 전해액의 보충이 필요하다.

두 번째, 전해질로 고체고분자전해질막을 사용하는 방법(고분자전해질, Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis, PEM Electrolysis)이다. 이 방법에 사용되는 막은 알카라인 물 전기분해의 격막과 같이 생성된 가스를 분리하며, 수소이온을 양극에서 음극으로 이동하는 이온교환역할 또한 한다. 각 전극에서의 반응은 아래와 같다.



이 방법은 전해질이 안정하고, 셀 구조가 단순하며, 순수한 물을 사용하기 때문에 부식성의 전해질이 없다. 알카라인 물 전기분해와 비교하여 높은 전류밀도에서 운전이 가능하고, 장치의 효율이 높다. 고

Table 1. Comparison of Hydrogen Production Via Water Electrolysis [12,13]

	Alkaline Electrolysis	PEM Electrolysis	HTE
사용전해질	알카라인 용액 (e.g. 25% KOH)	고체고분자전해질	Ceramic ion-conducting electrolyte
전류 밀도	$\leq 0.3 \text{ A/cm}^2$	$\geq 1 \text{ A/cm}^2$	$\geq 1 \text{ A/cm}^2$
이론 효율	80%	94%	92%
전력소요	4.5 kWh/m ³ H ₂	6 kWh/m ³ H ₂	-
전력 효율	50~60%	50~60%	45~60%
생산 비용(현재)	\$2,500~3,000/KW	\$3,000~4,000/KW	Pre-comm.
생산 비용(목표) DOE 기준	\$250~500/KW	\$400~600/KW	\$250~500/KW
가격	소	대	중
신뢰성	대	중	소
적용분야	중대형 시스템	소형시스템	대형 시스템
특징	원심력, 초음파력, 알코올 이용가능	고압시스템 적용	
비고	Norsk Hydro	Proton energy & Stuart	Hot Elly

분자전해법은 작동온도를 수백 bar까지 설계 할 수 있고, 이동식과 고정식의 시스템 둘 다 가능하다. 하지만 설치비용이 많이 들고 낮은 용량을 가진다. 뿐만 아니라 효율성이 낮고, 수명이 짧은 단점이 있다. 따라서 고체고분자전해질 물 전기분해법은 알카라인 물 전기분해법 만큼 개발이 되어 있지 않다[6,11].

마지막으로 고온수증기를 이용한 물 전기분해(High Temperature Electrolysis, HTE)는 물 분해에 필요한 에너지 중 전기에너지에 해당하는 이론 분해전압이 고온에서 저하되는 현상을 활용한 방법이다. 고온(700 °C 이상)에서 전기분해가 일어나므로 필요한 전기에너지를 적게 사용하여 고효율의 물 분해가 가능하다. 또한 전해질이 고체이므로 알카라인 물 전기분해와는 달리 전해액의 보충이 불필요하며, 부식의 문제가 없으므로 유지보수가 용이하다. 고체산화물 연료전지(SOFC)의 역반응이어서 SOFC의 기초기술로 활용이 가능하다. 하지만 고온에서 사용할 수 있는 고체전해질의 개발이 필요하며, 아직까지도 기초연구 단계에 머물러 있다.

Table 1에서 위에 기술한 3가지 물 전기분해 수소생산기술을 비교 정리하였다.

Figures 5, 6은 Stuart Energy사, Proton Energy Systems가 현재 개발되고 있는 고체고분자 전해질 물 전기분해 기술, Norsk사, Teledyne Energy Systems의 알카라인 물 전기분해 기술을 이용한 시스템의 개략도 및 제품이다.

3.1. 국외기술현황

1800년 Nicholson과 Carlisle이 물 전기분해기술을 발견하였으며, 1900년 초에 세계적으로 400기 이상의 공업용 전기분해조가 운전되고 있었다. 1939년 1만 Nm³H₂/hr의 대규모 전해시설이 가동되었고, 1948년에는 가압형 전해조도 건설되었다. 1966년 General Electric에 의해 첫 번째 고체고분자전해질 전해시스템이 개발되었으며, 1972년 고온수증기를 이용한 물 전기분해 연구개발이 시작되었다. 현재 상업적으로 개발되어 주로 사용되고 있는 방법은 알카라인 물 전기분해



Stuart Energy Station (SES) Hydrogen Generation Module with Alucobond enclosure.



Figure 5. PEM electrolysis systems[14,15].

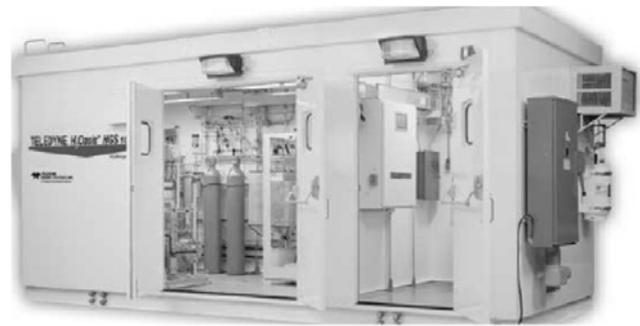


Figure 6. Alkaline electrolysis systems[16,17].

기술로 80 °C 정도의 알카라인 수용액(25~35% KOH)을 전해질로 니켈과 철 전극을 사용하여 상압에서 물을 전기분해하고 있다. 하지만 알카라인 수용액으로 인해 전극촉매의 높은 내구성이 요구되므로 그에 대한 연구가 진행되고 있다. 니켈과 전이금속의 합금(Ni-Co, Ni-W, Ni-Zn, etc.)을 통해 높은 수소발생 활성도와 내구성을 가지는 전극 촉매를 연구하고 있다. 또한 니켈과 비금속인 인, 황 합금을 통한 연구도 진행되고 있다[18-20]. 최근 높은 표면적을 통한 높은 활성도를 얻기 위하여 나노 기술을 물 전기분해 전극촉매에 적용하고 있다. 미국의 Quantum Sphere사에서는 나노 사이즈와 마이크로 사이즈 니켈의 혼합을 통해 85%의 수소발생 효율을 가지는 촉매를 개발하였다[21]. 이로 인해 최근 개발되고 있는 방법에서는 알카라인 수용액의 농도를 40%까지, 그리고 40기압 정도의 고압의 수소를 생산하고 있으며, 기존의 에너지 변환효율과 전류밀도가 77~80%와 0.13~0.25 A/cm²에서 80~90%와 0.2~2.0 A/cm² 까지 증대하고 있다[6,22].

고체고분자전해질을 사용하는 방법은 최근에 대용량의 것이 개발되고 있으며, 미국 Hogen에서 6 Nm³H₂/hr의 용량으로 15 기압까지의 제품이 생산되고 있으나 아직까지 전해효율은 낮다. 일본의 경우 WE-NET Project에서 단위셀 면적 2500 cm²의 5단 스택을 개발하였으며, 1 기압, 80 °C, 1 A/cm²의 전류밀도에서 94.4%의 에너지 변환효율을 달성하였다고 보고하였다. 고체고분자전해질 물 전기분해에 사용되는 전극촉매는 저온에서 동작하며, 이온교환막이 강산의 전해질

로 되어 있기 때문에, 알카라인 물 전기분해와 같이 니켈과 같은 전극의 사용은 불가능하고, 백금 계열의 재료가 사용된다. 백금의 비용이 상당하고, 그 양도 한정되어 있으므로, 백금을 최소한으로 사용하거나, 비백금 귀금속촉매의 연구가 진행되고 있다. 독일 Ulm 대학교 Kibler팀에서는 금과 팔라듐의 결정성과 표면상태에 따른 수소발생능력에 대한 연구를 있다[9,23]. 덴마크 Nørskov팀에서는 합금으로 조합하여 알카라인 물 전기분해에 사용 가능한 전극목록을 제시하였으며, 특히 기존 백금보다 높은 수소발생을 나타내는 백금과 비스무스 표면 합금 전극촉매를 개발하였다[24].

현재 미국의 경우 알카라인 물 전기분해 및 고체고분자전해질 물 전기분해 연구개발은 고압생산 및 전해장치의 저렴화를 중심으로 연구가 수행되고 있다. 그리고 고온수증기를 이용한 물 전기분해의 경우는 SOFC의 연구와 맞물려 regenerative fuel cell로 이용하는 연구도 추진되고 있다. 전세계에서 건설되고 있는 수소스테이션의 수소제조 방법으로 물 전기분해 장치가 상당량을 차지하고 있으며, 앞으로 고압의 수소를 생산하는 물 전기분해 기술이 개발되면 더욱 확산될 것으로 판단된다.

Table 2는 국외 물 전기분해기술의 최근 동향을 나타낸 것이다.

3.2. 국내기술현황

1980년대까지 가스제조 업체에서 단극식 알카라인 물 전기분해 장

Table 2. Overview of Current Electrolysis Systems[6]

Manufacturer Model	Technology	Hydrogen Production rate				H ₂ product pressure psig	Energy requirement		Power required for Max H ₂ production kW	H ₂ purity %	Life time Years
		Nm ³ /hr		Kg/hr			kWh/Nm ³	kWh/kg			
		Min	Max	Min	Max						
Stuart IMET 1000, 3 cell stack (1000 cm ³)	Bipolar Alkaline	31	45	2.8	40	360	4.8	53.4	216	99.997	10
Teledyne EC-700	Bipolar Alkaline		42		3.8	60~115	5.6	62.3	235	99.9998	15
Norsk HPE 50	Bipolar Alkaline		50		4.5	232	4.8	53.4	240	99.8	7~10
Proton HOGEN 380	PEM		10		0.9	200	6.3	70.1	63	99.999	5~7

치를 자체 제작하여 수소를 생산하기도 하였으나 효율 및 경제성의 문제로 운전을 중단하였다. 1980년대 말부터 수소와 산소의 혼합가스인 속칭 브라운가스 발생기를 제조하는 업체들이 용접 및 절단용의 알카라인 물 전기분해 장치를 제조하기 시작하였으며, 현재 이들 제품이 제작, 시판되고 있다. 2000년 이후 수소와 산소의 분리형 알카라인 물 전기분해 장치에 대한 기술개발이 이루어져 현재 수소제조 용량 8 Nm³H₂/hr까지의 물 전기분해 장치가 제작 판매되고 있으며, 대용량의 장치개발을 준비하고 있다.

1990년대 초에 고체고분자전해질을 이용한 물 전기분해 기술의 기초연구가 시작되었으며, 2000년도까지 물 전기분해에 대한 연구는 미미하였다. 태양광이나 풍력 등의 신 재생에너지가 실용화되면서 물 전기분해를 통한 수소생산의 경제성 부분을 어느 정도 해결할 수 있게 되면서 관심을 갖기 시작했다. 이후 2003년 10월부터 시작된 수소 프론티어 사업단의 한국에너지기술연구원에서는 자연에너지를 이용한 3 Nm³H₂/hr 규모의 고체고분자전해질을 이용한 물 전기분해 장치의 개발연구가 수행 중이다. 아울러 700 °C 이상에서의 물 전기분해를 위한 50 NL/hr의 고온 수증기 물 전기분해 기술 연구도 수행되고 있다[25]. 한국전력연구원에서 고체고분자전해질 물 전기분해법의 막전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)와 단위 셀의 성능 증가에 관한 연구를 진행하고 있다. 고온 수증기전해법에 있어서는 고등기술연구원에서 Ni/YSZ전극의 개발 및 셀 제작과 시스템에 대한 최적화 연구가 진행되고 있다. 그러나 알카라인 물 전기분해를 통한 수소의 대량 생산에 대한 연구와 개발은 미흡한 실정이다. 다만 엘캡텍의 경우 개발 판매중인 알카라인 물 전기분해 셀은 200 cm² 크기의 소형 제품 판매 단계이며, 이때 전해효율은 6.5 kW/Nm³ 수준이며, 최대 생산 규모 5 Nm³ 수소/시간이다. 그리고 GIST Ertl 연구실 이재영 교수 연구팀에서는 나노 구조의 물질을 이용한 알카라인 물 전기분해에 적합한 전극촉매를 중심으로 연구 중이다. 알카라인 물 전기분해에서 cathode의 과전압은 고체고분자전해질을 이용하는 경우보다 높은 과전압으로 인해 전체 cell 전압도 높게 나타난다. 따라서 알카라인 물 전기분해의 효율성을 높이기 위한 연구가 필요하다. Figure 7에서와 같이 상용으로 사용되는 니켈 박막형태일 때보다 니켈 나노막대기/튜브일 때, 낮은 과전압과 높은 수소발생 능을 나타낸다[26].

본 연구실에서는 Figure 8과 같은 조합화합법(combinatorial screening method)을 이용하여 비귀금속 수소 발생 합금촉매 합성 및 전극제조 그리고 알카라인 수용액과 산 수용액(고체고분자전해질)에서의 전기화학적 수소/산소 발생반응성과 장기내구성을 조사하고 있다.

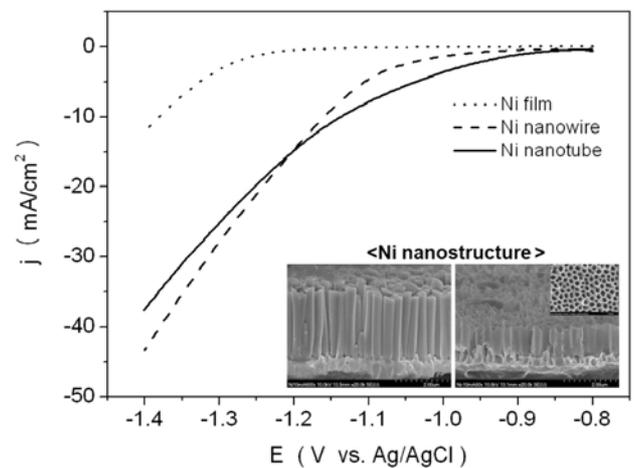


Figure 7. Activity of hydrogen evolution with different Ni nanostructures in alkaline electrolysis[26].

또한 물리적인 유실률을 최소화한 나노크기의 다공성 촉매담지체를 개발 중이다.

3.3. 경제성 분석

물 전기분해 기술은 비 화석에너지로부터 수소를 얻을 수 있는 방법으로 유일하게 실용화된 기술이며, 캐나다나 노르웨이 등은 수력발전이 풍부하여 값싼 전력을 얻을 수 있으므로 전기분해로 경제성 있는 수소를 제조할 수 있다. 그러나 대부분의 국가에서는 원자력과 화석연료를 이용하여 전력을 생산하고 있으며, 화석연료에 의한 전력생산의 열효율이 40% 내외인 것을 감안하면 전기분해에 의한 수소의 제조가격은 화석연료에서 직접 수소를 제조하는 것보다 비싸지게 된다(Figure 9).

물 전기분해에 의한 수소의 제조가격은 전해장치의 가격과 물 분해에 소요되는 전기요금에 따르게 된다. Peschka는 전기분해 수소가 화석연료로부터의 수소보다 3배 정도 비싸며, 이 차이는 전해조의 효율 증대 만으로는 극복할 수 없다고 Figure 9에서 보여주고 있다[27]. 이는 결국 전기분해에 소요되는 전기요금을 얼마만큼 값싸게 공급할 수 있는가에 따라서 달라질 수밖에 없다. 대부분의 국가의 전기요금이 4~6 ct/kWh 임에 비추어 기존의 전기분해에 의한 수소가 화석연료로부터의 수소보다 3배 정도 비싸게 된다. 이상적인 전기분해의 경우에

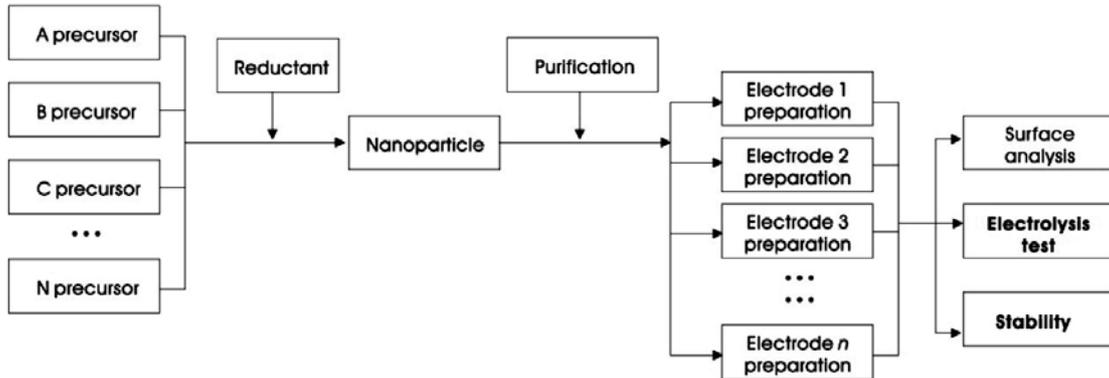


Figure 8. The electrode preparation and analysis using combinatorial screening.

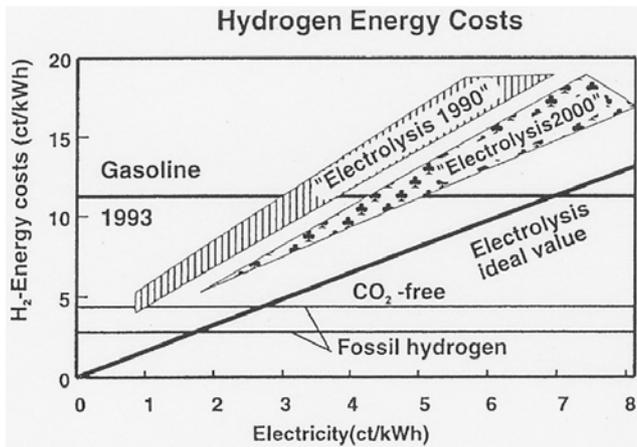


Figure 9. Comparison of hydrogen costs[27].

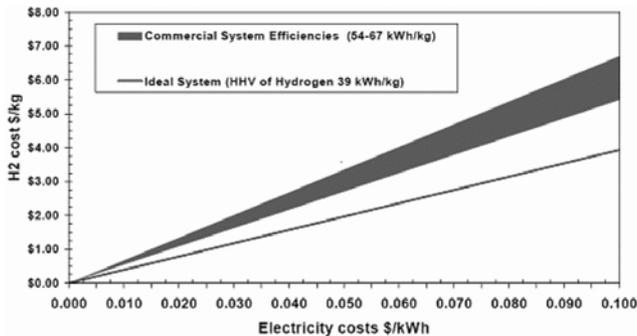


Figure 10. Hydrogen costs via electrolysis with electricity costs only [6].

도 전기요금이 2 ct/kWh 이하에서 화석연료로부터의 수소와 가격경쟁을 할 수가 있으며, 이산화탄소처리 비용을 포함한 화석연료로부터의 수소에 대해서도 전기요금이 3 ct/kWh 이하가 되어야 경제성을 확보할 수 있다.

Figure 10는 NREL이 분석한 물 전기분해기술의 수소생산 가격 분석이다. 현재의 물 전기분해 개발시스템을 사용해도 이상적인 시스템의 가격에 약 30% 이상이 비싼 것으로 분석되고 있다. 이러한 결과는 기술의 효율성과 전기요금의 단가에 의한 것이므로 현재보다 높은 효율을 지닌 시스템의 개발과 타 신 재생에너지로부터 생산된 저가의 전기 에너지를 사용할 경우 시장경제성을 만족할 수 있을 것으로 예상된다.

Table 3. The Cost of Producing Hydrogen Via Current Electrolytic Processes[11].

수소 제조방법	공급가격(US-\$/GJ)
Natural gas with CCS	7~11
Coal with CCS	8~11
Biomass (gasification)	10~18
Onshore wind	17~23
Offshore wind	22~30
Thermal solar electricity	27~35
Solar PV	47~75
Nuclear	15~20
HTGR cogeneration	10~25
Gasoline/diesel (conventional)	6~8
Natural gas (conventional)	3~5

Table 3은 2020년 미래의 수소 공급가격을 비교한 것이다. 주로 원자력이나 신 재생에너지원에 의한 수소제조 가격을 수력발전 수소와 이산화탄소 처리비용을 포함한 화석연료로부터의 수소가격과 비교한 것으로, 천연가스로부터 제조된 수소보다 대체전원에 의한 수소 제조 가격이 풍력이나 원자력의 경우 2배 정도, 태양전지(PV)의 경우는 5 배 이상 비쌀 것으로 예측하고 있다. 원자력 발전이 널리 보급된 프랑스, 벨기에, 캐나다, 일본, 한국 등의 국가에서는 이들의 기저부하에 의한 잉여전력으로 심야전기의 할인정책을 사용하고 있으며, 이 경우 전력요금을 통상의 2분의 1 내지 3분의 1 가격으로 공급하고 있으므로 심야전력을 이용한 물 전기분해 수소 제조기술은 어느 정도 경제성을 확보할 수 있다. 국내의 전력생산 단가에서 양수발전의 경우 통상의 전력생산 단가보다 3배 이상의 가격을 보이고 있으므로, 기저부하의 잉여전력을 이용한 전력저장 수단으로 양수발전과 함께 물 전기 분해기술을 적극 검토할 필요가 있다.

3.4. 특허분석[28-31]

특허분석은 WIPS 특허분석서비스를 이용하였다. 출원일을 기준으로 2000년 이후에 등록된 특허에 한하여 분석하였다. 특허의 등록은 출원 이후에 이뤄지므로 승인되는 기간에 따라, 나라별로 차이가 있었다. 물 전기분해를 통한 수소생성의 한국 특허는 총 34건, 미국은 총 19건, 일본은 총 18건, 유럽은 6건이었다. Figure 11은 연도별 한국, 미국, 일본에서 등록된 특허의 분포이다. 미국의 경우는 2003년부터

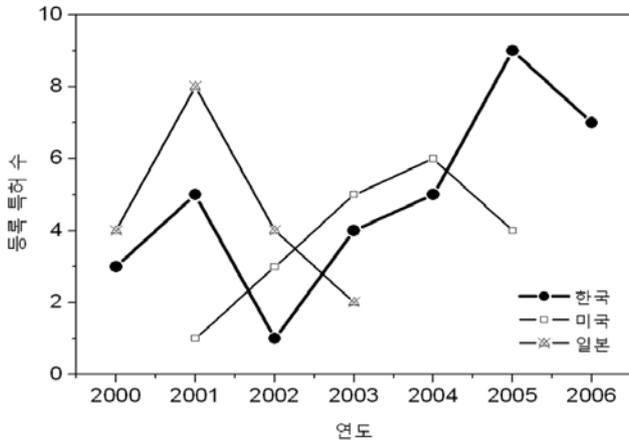


Figure 11. The change of Korea, US, Japan granted patent by year.

2005년까지의 특허가 눈에 띄게 많았다. 일본의 경우는 그보다 앞선 2000년에 2002년까지의 특허가 많았다. 이는 1993년도부터 시행되고 있는 일본의 WE-NET Project가 물 전기분해를 통한 수소생성을 최종 목표로 하고 있어, 2000년 초반의 연구가 활발했던 것으로 판단된다. 한국의 경우는 2000년도 초반에는 물 전기분해 시스템에 대한 특허가 산소, 수소 혼합가스 발생장치 위주의 특허가 등록되었다. 2004년부터 산소와 수소를 분리하여 수소를 따로 획득할 수 있는 장치의 특허 등록이 활발해지고 있다. 국내의 경우 신 재생에너지를 이용할 수 있는 여지가 다소 낮아, 경제성이 높다고 판단되는 물 전기분해에 대한 연구가 미미하였다. 하지만 최근 PEM 전기분해법의 경우 compact화가 가능하고, 신 재생에너지에 대한 개발이 증가함에 따라, 물 전기분해를 통한 수소 생산에 대한 연구가 점차 확대되고 있다.

Figure 12는 알카라인 전기분해법, PEM 전기분해법, 고온수증기 전기분해법과 신 재생에너지로 생성된 전력을 이용하여 물 전기분해를 통해 수소를 생성하고, 연료전지로부터 발생된 전력을 이용할 수 있는 에너지 시스템으로 분류하여 비교하였다. 한국의 경우는 PEM 전기분해법보다 알카라인 전기분해법의 특허가 더 많았으며, 일본과 미국의 경우는 PEM 전기분해법에 대한 개발이 활발하게 이루어지고 있는 것을 알 수 있었다. 이는 이들 국가는 순수 물을 사용하여 안정성이 높고, 높은 효율을 가지는 PEM 전기분해법이 앞으로의 수소저장 및 생산에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단하였다고 할 수 있다. 특히, 미국의 경우는 전기분해를 통한 수소생산을 넘어 생성된 수소를 전력으로 이용할 수 있는 통합적인 에너지시스템의 특허가 한국과 일본에 비해 많았다.

4. 기술의 가능성

과거 공업용으로만 사용되던 수소는 이제 화석연료를 대신할 새로운 에너지원으로 주목 받고 있으며, 그 이용분야는 점차 확대되고 있는 실정이다. 현재의 화석연료에서 수소에너지원으로의 대체를 위한 과도기에서는 천연가스의 개질을 통해 생성된 수소가 많은 비율을 차지할 것이다. 물 전기분해를 통한 수소생성은 화석연료를 사용하지 않는 수소경제의 최종적인 목표이다. 하지만 물 전기분해는 수소를 생성하는 데 전기를 필요하게 되므로, 상대적으로 전력의 가격이 높아져 경제성의 문제가 대두된다. 따라서 태양광, 태양열, 풍력 등의 신 재생에너지를 통해서 얻어진 전력이 물 전기분해에 사용될 때에야 비로소 상업적 사용을 기대할 수 있다[32,33]. 이러한 요건이 갖추어질

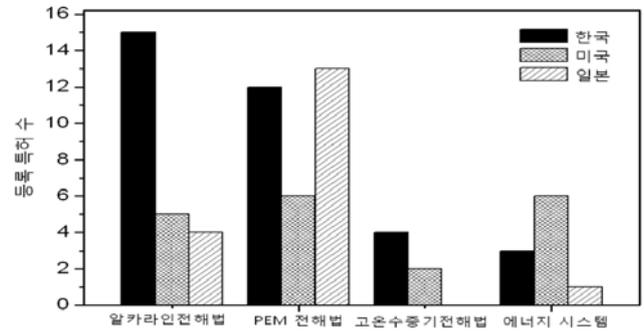


Figure 12. The distribution of granted patent with electrolysis type.

Table 4. Comparison of Overpotential in Water Electrolysis

Category	Contribution to Cell Voltage (V)	
	PEM ^a	Alkaline ^b
Reversible Cell Potential	1.180	1.19
Anodic Polarization	0.300	0.30
Cathodic 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

^aCurrent density, 1.08 A/cm²; temperature, 80°C, pressure, 0.1 MPa

^bCurrent density, 150 mA/cm²; temperature, 75°C

^cPolymer electrolyte thickness ~0.3 mm

^dAnode-cathode gap ~4 mm

미래에는 물 전기분해에 의한 수소의 생산이 바람직한 방법이 될 것으로 예상하고 있다(Figures 13, 14).

앞으로 선진국(미국, 일본, 유럽 등) 수소산업의 본격적인 시장 진입인 2010년 보급단계에서는 수소 연료전지 자동차와 장치용 연료전지 등 수소를 통한 연료전지시장이 현재의 30%를 차지하게 될 것이다. 세계 전체적으로, 수소 시장 잠재력은 막대하다고 할 수 있다[13]. 물 전기분해기술의 현 기술에서 최대쟁점은 전극에서의 과전압에 따른 에너지 손실이다. Table 4에 표시하였듯이 산소발생전극인 anode의 경우 두 시스템 모두 비슷한 값의 과전압(0.3 V)을 가진다. 반면에 수소발생전극인 cathode의 과전압은 알카라인 전해질을 사용하는 경우 고체고분자전해질을 이용하는 경우보다 약 10배 이상의 과전압이 필요하며 이러한 이유로 인해 전체 cell 전압도 높게 나타난다. 즉 같은 양의 수소를 발생하기 위해서 더 많은 양의 전력이 필요하다는 것을 의미한다. 알카라인 물 전기분해 시스템에서 현재 널리 사용 중인 cathode는 Ni, NIS, Mild Steel 등이며, 백금에 비해 수소발생에 대한 높은 과전압을 나타내는 문제점을 나타내고 있다. 또한 정체되지 않은 물을 사용할 경우 미량의 금속이온에 의해 형성되는 금속수산화물로 인해 전극의 내구성을 감소시키는 단점도 지니고 있다. Anode 측에서의 전압 손실을 감소시키기 위해서는 전기화학 촉매의 성능을 향상시켜야 하며, 작동 온도를 더 증가시켜야 한다. 물 전기분해를 통한 수소의 가격의 경제성을 위해서, 즉 보다 효율적인 셀 구성을 위하여 분리 막과 전기전도체의 개발도 병행되어야 한다.

이와 더불어 Figure 12에 기술하였듯이 비연속적인 에너지원(태양력, 풍력 등)을 통한 물 전기분해 시스템 운영 시 공급에너지 변환에 따른 시스템의 개발도 고려해야 할 부분이다. 원심력 및 초음파력을 이용한 물질전달 향상 연구를 통하여 시스템의 성능 제어에 이용할 수 있다. 나아가 연료전지 차량이나 이동형 연료전지에 이용할 수 있는 차량용이나 이동형 수소공급장치를 위하여 장치의 경량화와 소형

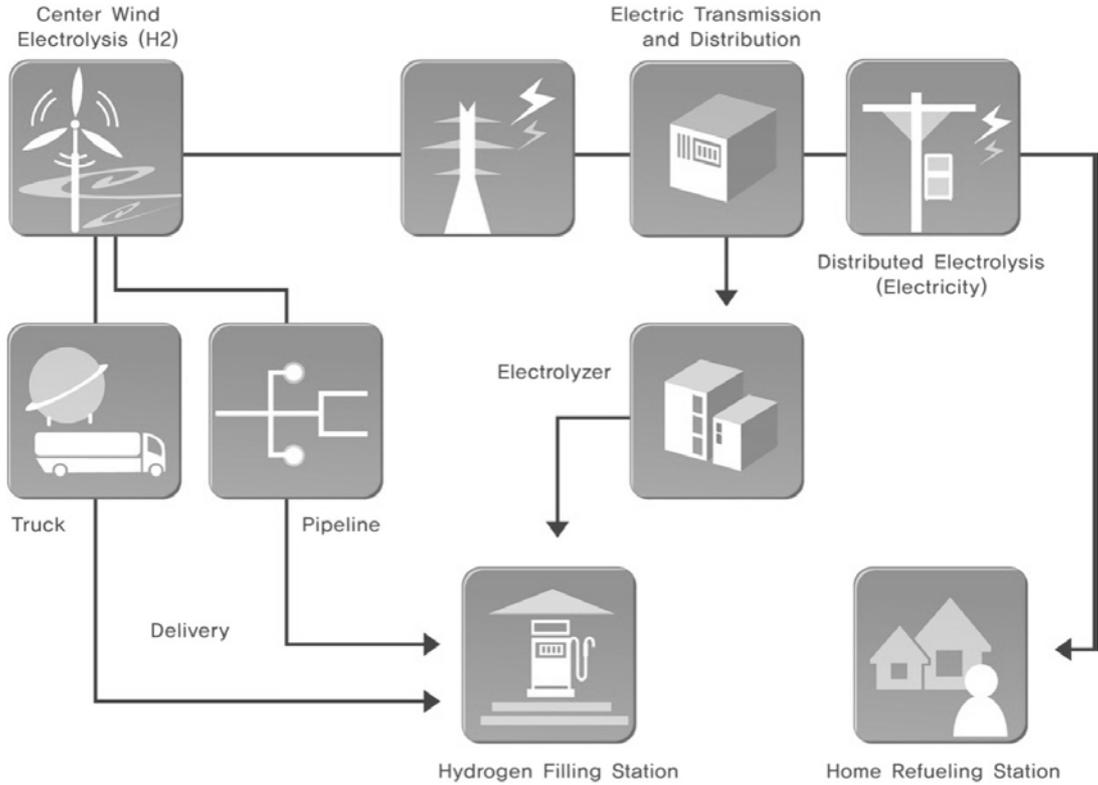


Figure 13. Central hydrogen production vs. distributed hydrogen production via electrolysis.

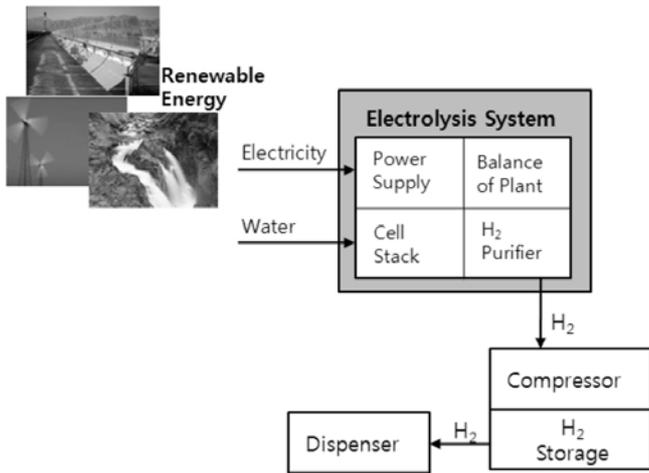


Figure 14. Major Components of PEM-electrolysis Fueling Systems.

화 연구도 필요하다. 국내의 연구기관들은 셀 구성 재료의 저 가격화를 중심으로 하여 연구를 진행하고 있으며, 내구성 등 기계적 안정성 면에서 실용화를 위해 한층 더 개선이 필요한 상태이다.

5. 마무리

수소는 공해가 없는 청정에너지이며, 미래 원천 에너지이다. 미래에 연료전지의 상용화를 통한 수소의 수요가 높아질 것이 예상됨에 따라 물 전기분해는 고순도의 수소를 얻을 수 있고, 비 화석 연료로부터 수소를 얻을 수 있는 유력한 방법으로 주목을 받고 있다. 신 재생에너지

로 주목 받는 태양에너지나 풍력에너지를 이용하여 물 전기분해를 통해 수소를 생산한다면, 경제성문제도 어느 정도 해결할 수 있다. 그러나 국내에서는 수소를 이용하는 연료전지에 관한 연구는 활성화되어 있지만, 수소제조에 대한 연구는 미흡하다.

특히 물 전기분해를 통한 수소생산에 대한 연구, 특히 촉매와 분리막에 대한 관심은 상대적으로 적은 편이다. 수소경제의 전환하기 앞서 다른 수소제조기술과 비교해 물 전기분해의 기술확보는 에너지문제를 해결하고, 세계에서의 국가 경쟁력을 높일 수 있다.

감사의 글

“This work was supported by the Korea Research Foundation Grant funded by the Korea Government (MOEHRD)” (KRF-2007-331-D00111)

참고 문헌

1. H. Wendt and G. Kreysa, *Electrochemical Engineering*, Springer, Berlin (1999).
2. D. Pletcher and F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Kluwer, London (1992).
3. B. Sorensen, *Hydrogen and Fuel Cells*, Elsevier Academic Press, Heidelberg (2005).
4. J. P. Paul and C.-M. Paradier, *Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1994).
5. M. A. Peavey, *Fuel from water*, Merit. Inc., Louisville (2003).

6. J. Ivy, NREL Milestone Report (NREL/MP-560-36734): Summary of Electrolytic Hydrogen Production, US DOE (2004).
7. J. Lee and S. W. Nam. *Prospectives of Industrial Chemistry*, **9**, 1 (2006).
8. K. Sim, S. Moon, and S.-T. Choo, *Hydrogen Information*, No. **4**, 1 (2004).
9. L. A. Kibler, *ChemPhysChem*, **7**, 985 (2006).
10. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 163 (1972).
11. B. Kroposki, Electrolysis : Information and Opportunities for Electric power Utilities, NREL Technical Report (2006).
12. Technical and energy economic specifications, US. DOE (2002).
13. T. E. Lipman and C. Brooks, Hydrogen energy stations : poly-production of electricity, Hydrogen, and thermal energy, Clean energy group (2006).
14. Stuart Energy 사 (<http://www.stuartenergy.com>).
15. Proton Energy Systems (<http://www.protonenergy.com>).
16. Norsk hydro 사 (<http://www.hydro.com>).
17. Teledyne Energy Systems (<http://www.teledyne.com>).
18. P. A. Lessing, *J. Mater. Sci.*, **42**, 3477 (2007).
19. G. Mulder, J. Hetland, and G. Lenaers, *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**, 1324 (2007).
20. M. Jafarian, O. Azizi, F. Gobal, and M. G. Mahjani, *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**, 1686 (2007).
21. R. B. Dopp, Hydrogen generation via water electrolysis using highly efficient nanometal electrodes, Quantum Sphere, Inc. (2007).
22. I. Papagiannakis, Studying and Improving the Efficiency of Water Electrolysis Using a Proton Exchange Membrane Electrolyser, The Energy Systems Research Unit (ESRU) (2005).
23. J. Greeley, J. K. Nørskov, L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, and D. M. Kolb, *ChemPhysChem*, **7**, 1032 (2006).
24. (a) J. Greeley and M. Mavrikakis, *Nat. Mater.*, **3**, 810 (2004). ;
(b) J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, *Nat. Mater.*, **5**, 909 (2006).
25. Hydrogen Energy R&D Center (<http://www.h2.re.kr>).
26. S. Uhm, Y. Yi, H. J. Lee, and J. Lee, *Adv. Mater.*, submitted.
27. W. Peschka, *Int. J. Hydrog. Energy*, **23**, 27 (1998).
28. Korea Patent (한국특허) : 0822034, 0776353, 0756518, 0754909, 0736163, 0736161, 0621565, 0567357, 0389368, 0835929, 0684685, 0677668, 0660176, 0654321, 0632181, 0594379, 0493811, 0456295, 0424665, 0424006, 0414880, 0407481, 0406933, 0355311, 0423499, 0417285, 0396698, 0380545, 0366915, 0361830, 0335853, 0313946, 0234692.
29. Japan Patent (일본특허) : 4035313, 4095782, 4000415, 3771146, 3986285, 3839419, 3791477, 3750802, 3733463, 3855121, 3772261, 3723119, 3723116 3717424, 3604620, 3414720, 3307630.
30. U.S. Patent (미국특허) : US7381313, US7351316, US7331179, US7326329, US7261874, US7258779, US7247950, US7241522, US7241522 US7146918, US71408777, US7100542, US7048839, US7005075, US6977120, US6890419, US6841046, US7323089, US6740436, US6630061.
31. EU Patent (유럽특허, EP) : 1570110, 1397583, 1303028, 1240274, 1264008, 1240274.
32. J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P. C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans, and D. Blake, *Int. J. Energy Res.*, **32**, 379 (2008).
33. T. M. Maloney, Proton Energy Systems, An Electrolysis-Based Pathway Towards Hydrogen Fueling, *IEEE Conference* (2005).