

Lab-scale 고온전기분해 수소생산시스템의 장기운전 성능평가

최미화[†], 최진혁*, 이태희*, 유영성*, 고재화**

*한전전력연구원, **한수원 중앙연구원

Long-Term Performance of Lab-Scale High Temperature Electrolysis(HTE) System for Hydrogen Production

MIHWA CHOI[†], JINHYEOK CHOI*, TAEHEE LEE*, YOUNGSUNG YOO*, JAEHWA KOH**

*KEPCO Research Institute 65 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon-City, 305-760, Korea

**KHNP-Central Research Institute, 1312-70 Yuseongdae-ro,
Yuseong-Gu, Daejeon-City, 305-343, Korea

ABSTRACT

KEPRI (KEPCO Research Institute) designed and operated the lab-scale high temperature electrolysis (HTE) system for hydrogen production with $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 5-cell stack at 750°C . The electrolysis cell consists of Ni-YSZ steam/hydrogen electrode, YSZ electrolyte and LSCF based perovskite as air side electrode. The active area of one cell is 92.16 cm^2 . The hydrogen production system was operated for 2664 hours and the performance of electrolysis stack was measured by means of current variation with from 6 A to 28 A. The maximum hydrogen production rate and current efficiency was 47.33 NL/hr and 80.90% at 28 A, respectively. As the applied current increased, hydrogen production rate, current efficiency and the degradation rate of stack were increased respectively. From the result of stack performance, optimum operation current of this system was 24 A, considering current efficiencies and cell degradations.

KEY WORDS : High temperature electrolysis(고온전기분해), Hydrogen production(수소생산), Solid oxide electrolysis cell(고체산화물 전해셀), Very high temperature reactor(초고온가스로)

Nomenclature

P : power, W(J/s)
I : current, A
F : faraday constant, 96485 C/mol
H : enthalpy, J/mol

W : power, J/s
E : efficiency, %

1. 서 론

전기를 생산하기 위하여 사용하고 있는 화석연료는 막대한 양의 이산화탄소를 배출하고 있어 온실효과의 주범이 되고 있다. 전 세계적으로 온실가스를 저감하기 위하여 많은 노력을 기울이고 있지

[†]Corresponding author : mhchoi@kepri.re.kr

[접수일 : 2010.9.14 수정일 : 2011.8.19 게재확정일 : 2011.10.21]

만 저감효과가 요구를 따르고 있지 못하고 있다. 게다가 온실가스 저감 비용에 의하여 전기 생산원가가 증가하는 경제적인 문제를 안고 있다.

또한 지구상에 매장되어 있는 화석연료는 유한하기 때문에 현시대는 화석에너지의 사용으로부터 탈피하여 신재생에너지 등으로 에너지 패러다임 변화가 진행 중이며, 미래 에너지원 확보 여부는 각 나라의 성장지속가능성과도 밀접하게 관련된다. 이를 반영하여 각 기업체에서도 미래의 에너지원 확보를 위하여 연구개발에 많은 노력을 기울이고 있다.

따라서 태양광이나 풍력과 같은 신재생에너지의 개발이 활발히 진행되고 있으나, 신재생에너지는 전기를 생산하는 장소가 매우 제한적이고, 날씨와 기후조건에 영향을 받기 때문에 연속적으로 우수한 품질의 전기를 생산하는 데에는 어려움이 있다¹⁾. 뿐만 아니라 인류가 사용하는 막대한 양의 에너지를 전적으로 신재생에너지원에 의존하는 것은 사실상 어려운 형편이다.

수소는 온실효과를 발생시키지 않는 청정에너지이며, 실제적으로 거의 무제한적으로 이용 가능한 물로부터 생산이 가능하기 때문에 매우 풍부한 자원이며¹⁾, 이용범위가 매우 광범위하므로 미래의 대체에너지 자원으로 인식되어 왔다²⁾. 수소는 가스나 액체 상태로 수송이 용이하며, 고압가스, 액체수소, 금속수소화물 등의 다양한 형태로 저장이 가능하고 산업용의 기초소재부터 일반연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료전지 등 에너지 시스템의 거의 모든 분야에 광범위하게 이용이 가능하다.

이와 같이 수소관련기술은 활용범위가 넓지만 연구개발에 많은 노력과 기술이 소요되는 만큼 보다 먼 미래를 내다보는 안목으로 체계적인 투자와 일관성 있는 정책이 선결되어야 한다.

원자력이용 수소생산기술은 높은 열에너지를 이용해 열화학적으로 물을 분해하는 방법으로 초고온 가스로(VHTR, Very High Temperature Reactor)에서 발생하는 고온의 열을 이용하여 대량의 수소를 경제적이고 친환경적으로 제조하는 기술이다. 현재의 화석연료 기반의 에너지 체계를 전환하기 위해서는 대용량의 수소를 생산하는 기술이 확보되

어야 한다.

원자력이용 수소생산 방법에는 고온전기분해(HTE)공정, 요오드-황(SI, Sulfur-Iodine)공정, 하이브리드-황(HyS, Hybrid-Sulfur)공정이 유망한 수소생산기술로 개발 중이다.

고온전기분해공정은 전기를 이용하여 고온의 증기로부터 수소를 직접 생산하는 기술로서 열원과 전기를 모두 소유하고 있는 전력사업자로서 기술적 접근이 용이하며 유리한 기술이다.

전력연구원은 2008년부터 고온전기분해 수소생산기술을 개발하기 위한 연구를 진행하고 있으며, 2010년에 고온전기분해 수소생산 핵심기술의 전략적 확보를 위해 2017년 0.5 MW급 Pilot 수소생산기술 개발 및 2026년 VHTR 연계를 목표로 하는 기술개발 로드맵을 수립하였다.

본 논문에서는 스택규모로서는 국내 최초로 전력연구원에서 구축한 Lab-scale 고온전기분해 수소생산시스템의 장기운전 결과를 기술하였다.

2. HTE 수소생산시스템 구성

2.1 시스템의 구성

Fig. 1은 본 연구를 위해 제작한 스택규모의 고온전기분해 수소생산시스템의 모습이다.

시스템은 크게 고온전기분해가 발생하는 스택과 전기로를 포함하는 전해조 부분, 가스공급을 위한



Fig. 1 Lab-scale HTE hydrogen production system of KEPRI in 2009

배관 및 가열장치 부분, 각각의 주요 부품을 제어하고 데이터를 수집하는 제어 부분으로 구성된다³⁾.

2.2 전해조 제작

전해조는 고온전기로를 포함하여 여러 장의 전해셀들로 이루어진 고온전기분해 스택으로 구성된다. 본 시스템은 연료극 지지체형 전해셀로 전해조를 제작하였다. 연료극 지지체형 전해셀은 YSZ (yttria stabilized zirconia) 전해질과 Ni-YSZ cermet 연료극과 LSCF(lanthanum strontium cobaltite ferrite) 공기극으로 구성되었다.

연료극은 삼상계면(TPB, triple phase boundary)에서의 전기화학적 반응이 활발히 일어날 수 있도록 최적 미세구조와 적절한 기공률을 확보하기 위하여 Ni과 YSZ의 비율을 1:1로 조절하고 기공형성제(graphite)를 18% 첨가하였다⁴⁾.

고체산화물 전해셀(solid oxide electrolysis cell)은 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)와 동일한 제조방법으로 NiO와 8mol% YSZ 분말을 일축가압 방법으로 성형하고 1400°C에서 1시간동안 열처리를 하여 연료극 지지체를 제조하였다. 가소결된 지지체 위에 YSZ를 슬러리 코팅방법으로 20µm 두께로 형성시킨 후 1550°C에서 2시간동안 열처리하였으며, 공기극 물질인 LSCF를 YSZ 전해질 위에 스크린 프린팅 한 후 1100°C에서 1시간동안 열처리하여 단전지를 완성하였다⁵⁾.

스택 제작시 금속분리판(interconnect plate)은 열팽창계수가 비교적 작은($\sim 11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 페라이트계 스테인레스 스틸을 이용하여 제작하였으며, 스택의 상부와 하부는 STS 420으로, 스택中间的 금속분리판은 STS 430을 사용하고 유리계의 고온 밀봉재를 이용하여 스택을 제작하였다.

먼저 $5 \times 5\text{cm}^2$ 의 단 셀로 이루어진 스택으로 시스템을 예비실험하고, 그 다음 $10 \times 10\text{cm}^2$ 5셀로 구성된 스택으로 수소생산시스템을 장기운전 하였다.

Fig. 2는 전극과 전해질, 금속분리판으로 구성된 단위 셀의 구성도이다. 전해셀은 실험온도인 750°C의 고온으로 유지하기 위하여 전기로 내부에 5 ×

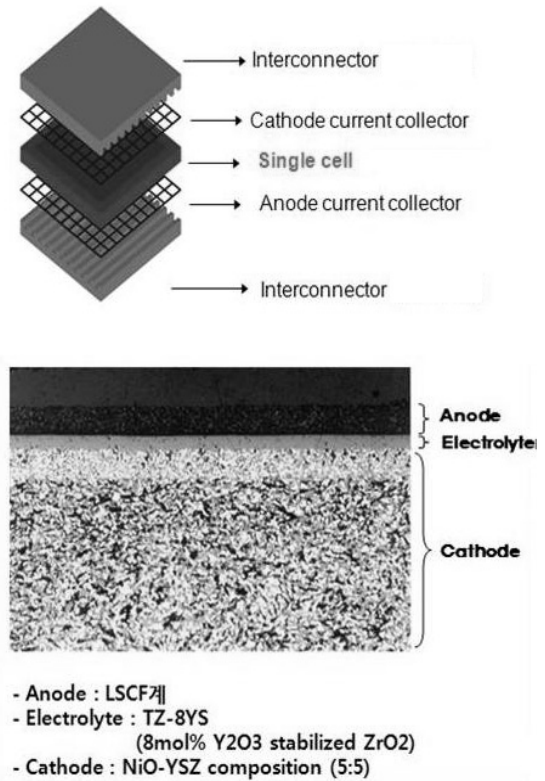


Fig. 2 Schematic diagram of cathode supported cell with interconnect plates

5cm^2 단셀 스택과 $10 \times 10\text{cm}^2$ 5셀 스택을 장착하여 각각 실험하였으며, 이 중에서 $10 \times 10\text{cm}^2$ 5셀 스택의 모습과 스택 설치도를 Fig. 3에 나타냈다.

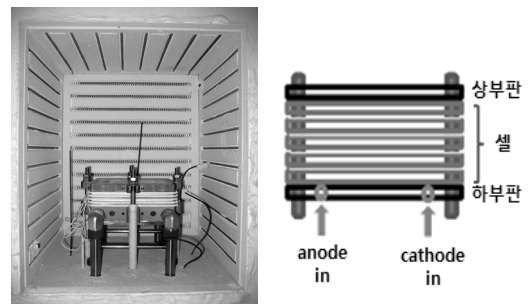
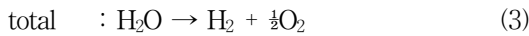
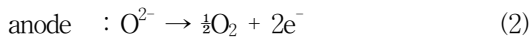
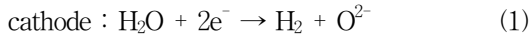


Fig. 3 A photograph and a schematic of $10 \times 10\text{cm}^2$ 5-cell stack built in a furnace

3. HTE 수소생산시스템의 운전

고체산화물 전해셀(SOEC)에서의 수소생산 반응식⁶⁾은 아래와 같다.



고온전기분해 셀의 연료극(cathode)에는 수증기(H₂O), 수소(H₂), 질소(N₂)가 공급되며, 공기극(anode)에는 공기가 공급된다. 연료극의 가스흐름을 원활하게 하기 위하여 carrier gas로서 질소를 공급하고, 운전시 연료극에 포함된 Ni이 수증기에 의하여 산화되는 것을 방지하기 위하여 소량의 수소를 공급하였다.

각각의 가스는 유량제어기(MFC)를 통해 정확한 유량으로 연료극과 공기극에 공급되는데, 연료극에는 2대의 가열기를, 공기극에는 1대의 가열기를 설치하여 모두 200℃ 이상으로 가열되어 전해조로 공급된다. 순수장치에서 탈이온 처리된 물은 고성능 정량펌프를 이용하여 공급하고 가열기에서 200℃ 이상으로 가열되어 수증기상태로 연료극으로 유입된다.

3.1 단셀 스택 시스템의 예비운전

고온전기분해 수소생산시스템을 제작 후, 시스템의 성능 및 운전조건 등을 점검하기 위하여 5 × 5 cm² 단셀 스택으로 예비실험을 수행하였다.

단셀 스택을 장착한 고온전기분해 수소생산시스템은 처음 24시간동안 연료전지 모드로 스택을 열처리하고 스택 제조에 사용된 유기물들을 배출하였고, 그 후 750℃에서 수소생산 모드로 운전하였다. 운전도중에 증기발생기 가열기에 부식이 발생되어 총 142시간으로 단셀 스택 시스템의 예비실험이 종료되었다.

3.2 5셀 스택 시스템의 장기운전

Fig. 4는 10 × 10cm²(유효면적 9.6 × 9.6cm²) 5셀

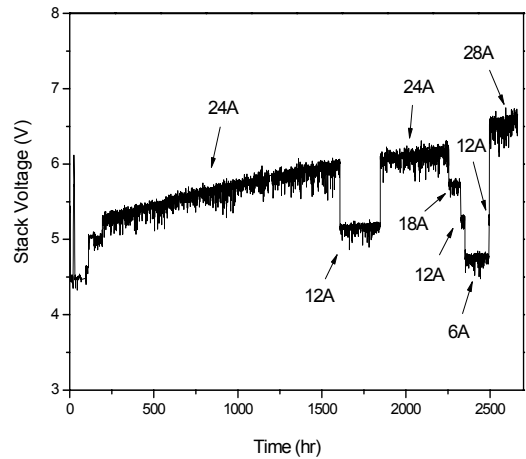


Fig. 4 Stack voltage of 5-cell stack with current variation of 6 - 28 A at 750℃ for 2664 hr

스택을 장착한 고온전기분해 수소생산시스템의 장기운전에 따른 스택의 전압 변화를 그래프로 나타낸 것으로 총 2664시간동안의 운전결과이다.

이때 운전초기에는 단셀 스택과 마찬가지로 수소생산 모드로 운전하기 전에 연료극의 NiO를 환원시키고 스택 제작시에 첨가한 유기용매와 밀봉제의 성분을 배출시키기 위하여 연료전지 모드로 운전하였다.

시스템을 운전하는 동안 질량유량계(MFC)를 이용하여 수소와 질소 그리고 공기를 각각 200sccm, 300sccm, 1200sccm의 유량으로 공급하였다. 고성능액체크로마토그래피(HPLC) 펌프를 이용하여 증기발생기로 공급되는 물의 유량은 2ml/min이었다.

2664시간동안 시스템을 운전하는 동안 전류를 6A에서 28A까지 단계적으로 변화시키면서 전류에 따른 수소생산율과 전류 효율을 평가하였다. Fig. 5는 운전시간과 인가전류에 따른 각 셀의 전압을 나타낸 그래프이다.

본 전해조 스택의 중간판들은 STS 430(ferrite계)을 사용하였으나, 최상부와 하부판은 End Plate로서 STS 430과 동일한 열팽창율을 가지면서 전력 인출봉의 용접과 가스 입출 배관의 설치를 위해 설계 구조상 두꺼운 판재인 STS 420(martensite계)

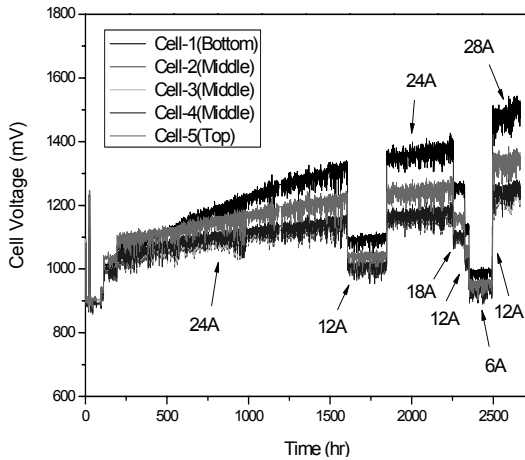


Fig. 5 Each cell voltage of 5-cell stack with current variation of 6 - 28 A at 750°C for 2664 hr

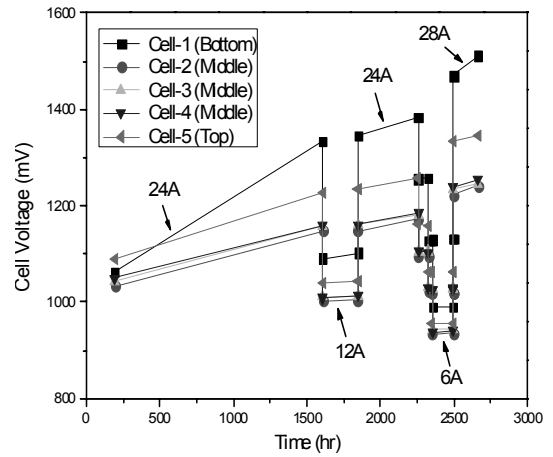


Fig. 6 Hydrogen production rate and current efficiency of stack by means of current variation from 6 A to 28 A

을 사용하였다. 따라서 전기전도도가 상대적으로 작고 저항이 큰 STS 420 판재는 내산화성이 떨어 지므로 중간 셀들에 비하여 전압이 높게 나타났다.

이로 인해 Fig. 5에서 보는 바와 같이 상부셀 (cell-05)과 하부셀(cell-01)의 전압이 중간에 위치한 셀들(cell-02, cell-03, cell-04)보다 높으며, 중간 셀들의 전압은 서로 유사하게 나타났음을 알 수 있다. 같은 전류조건에서는 운전시간이 증가할수록 각 셀들의 전압은 점차적으로 증가하였다.

Fig. 6은 인가한 전류에 따른 각 셀의 전압변화를 최소자승법(least square method)을 이용하여 linear fitting한 결과를 나타냈으며, Table 1은 fitting 결과를 이용하여 산출한 각 셀의 성능 저하율(degradation rate)이다. 이때의 성능 저하율은 1000시간 당 전압 증가율(%)로 나타났다.

특히, 성능 저하율은 장시간 동안의 안정된 전압 측정 data가 확보되어야 하므로 최소한 140시간 이상동안 일정한 전류를 유지한 전류 조건에서의 성능 저하율을 나타냈으며, 처음 시스템을 가동 후 스택의 전압이 안정적으로 된 194시간이후 부터의 운전 자료를 사용하였다. 5셀 스택 시스템을 2664 시간동안 운전하였을 때, 스택과 각 셀들의 성능 저하율은 인가한 전류와 운전시간에 따라 변화하였으

며, 중간 셀들에 비하여 상부와 하부 셀들의 성능 저하율이 상대적으로 더 크게 나타났다.

시스템의 운전을 전해(수소생산)모드로 변경한 직후에는 24A의 정전류 모드로 운전하였으며, 약 1400시간동안 유지하여 시스템이 안정적임을 확인할 수 있었다. 그 이후, 스택에 가하는 전류량을 변화하면서 각 전류에서의 전류 효율과 셀 및 스택의

Table 1 The degradation rates of each cell and stack by means of current variations of 6 - 28 A

Current		24 A	12 A	24 A	6 A	28 A
Time (Hold, hr)		194	1607	1847	2352	2496
		-1607	-1846	-2255	-2493	-2664
		(1413)	(239)	(408)	(141)	(168)
Bottom	Cell-01 (%/1000 hr)	18.0	4.6	7.1	0.7	16.7
	Cell-02 (%/1000 hr)	7.8	1.3	5.1	1.5	9.3
Middle	Cell-03 (%/1000 hr)	7.7	1.2	4.0	0.7	5.8
	Cell-04 (%/1000 hr)	7.3	1.7	5.1	2.3	7.2
	average	7.6	1.4	4.7	1.5	7.4
Top	Cell-05 (%/1000 hr)	9.0	1.6	5.0	1.5	4.9
stack		10.0	2.1	5.3	1.3	8.8

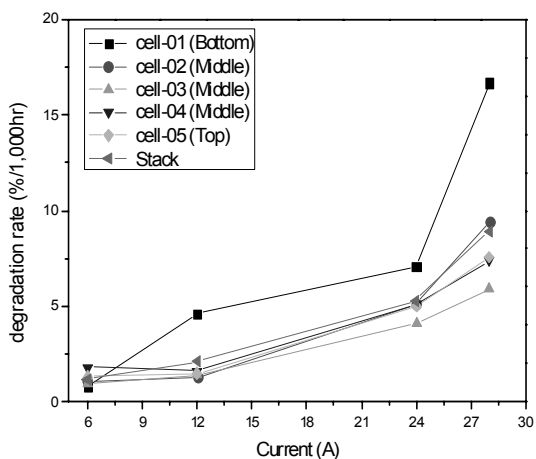


Fig. 7 The degradation rates of each cell and stack by means of current variation from 6 A to 28 A

성능 저하율을 측정하였다.

각각의 전류에 대한 스택의 성능 저하율은 처음 24A에서는 10.0%/1000hr이었으나, 12A로 전류를 감소시켰더니 2.1%/1000hr로 감소하였고, 다시 24A로 변경하였을 때는 5.3%/1000hr로 12A에서보다 증가하였지만 처음 24A에서의 53% 정도로 크게 감소하였고, 다시 6A로 전류를 감소시켰을 때 1.3%/1000hr로 다시 낮아졌으며, 마지막 28A에서는 8.8%/1000hr로 증가하였다.

두 차례에 걸친 24A에서의 운전결과로부터 성능 저하율을 비교하였을 때, 처음 24A 운전시(194 - 1,607 hr)와 두 번째 24A 운전시(1847 - 2255hr)의 성능 저하율이 각각 10.0%/1000 hr과 5.3%/1000 hr로 전해조의 운전초기에는 성능 저하율이 크게 나타나지만, 일단 스택이 안정된 이후에는 셀의 성능 저하율이 감소한 것을 알 수 있었다.

이 사실은 마지막 2496시간부터 2664시간 동안 28A로 운전한 스택의 성능 저하율이 8.8%/1000hr로서 처음 24A에서의 성능 저하율인 10.0% /1000 hr 보다 더 작게 나타난 것으로도 확인할 수 있다.

이러한 결과로부터 처음 24A의 성능 저하율을 제외하고, 시스템이 안정된 이후 인가전류에 대한 성능 저하율을 비교하였으며, 전류가 6A, 12A, 24A,

Table 2 Hydrogen production rates and current efficiencies of stack by means of current variation of 6 - 28 A

Current	6 A	12 A	18 A	24 A	28 A
Hydrogen production rate (NL/hr)	5.31	16.60	27.45	39.33	47.33
Current efficiency of stack (%)	42.35	66.22	72.98	78.42	80.90

28A의 순서로 증가하였을 때, 스택의 성능 저하율은 각각 1.3%/1000hr, 2.1%/1000hr, 5.3% /1000hr, 8.8%/1000hr으로 나타나 인가전류가 증가할수록 성능 저하율도 증가하는 것으로 나타났다. (Fig. 7)

본 시스템의 운전 결과는 전해조 셀들이 장시간의 운전시간동안 매우 안정적이며, 전류가 증가할수록 성능감소도 증가한다는 것을 설명해 준다.

수소생산시스템에서 생성되는 수소의 양은 Faraday 법칙에 의하여 이론적으로 계산²⁾할 수 있다.

$$N_{H_2} = I/2F \text{ (mol/s)} \quad (4)$$

여기서, I는 스택에 인가한 전류(A)이며, F는 Faraday 상수(96485 C/mol)이다.

Table 2는 전류를 6A에서 28A까지 단계적으로 변화하여 인가함에 따라 시스템으로부터 생성된 수소의 생산율과 스택의 전류효율을 나타냈으며, 이 결과를 Fig. 8에 그래프로 나타냈다. 여기서 스택의 전류효율은 식 (4)에 의하여 계산된 각각의 전류에서 단위시간에 생성되는 이론적인 수소량에 대하여 실제로 스택에서 생성된 수소량의 비율을 백분율로 표시하였다. 각각의 전류에서 생성된 수소는 유량계(flow bubble meter, Horiba)로 유량을 측정하고, 열전도도(thermal conductivity)방법을 이용하는 수소측정기(hydrogen analyzer, Emerson X-STREAM)로 수소농도를 측정하였다.

그런데 시스템을 운전할 때에는 연료극의 구성 성분인 Ni의 산화를 방지하기 위하여 순도 99.99%의 수소가스를 공급하게 되므로 시스템으로부터 순수하게 생산된 수소의 양은 유량계로 측정한 수소유량에서 공급한 수소의 양을 빼어 산출하였고,

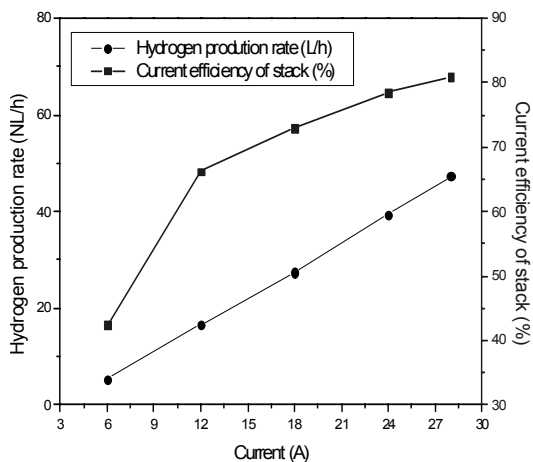


Fig. 8 Hydrogen production rates and current efficiencies of stack by means of current variation from 6 A to 28 A

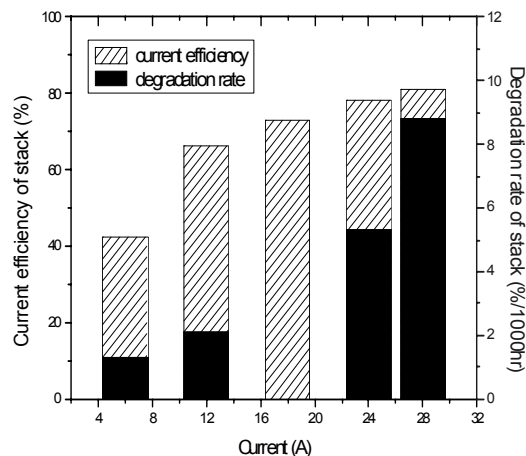


Fig. 9 Current efficiencies and degradation rates of stack by means of current variation from 6 A to 28 A

수소의 농도가 100%일 때를 기준으로 환산하였다.

실험결과로부터 본 시스템에 사용된 전해조는 28A에서의 전류효율이 가장 높긴 하지만, 24A에서 증가되는 효율에 비하여 셀의 성능 저하율이 상대적으로 높아 비효율적이며, 6A와 12A에서는 셀의 성능 저하율이 낮은 반면에 생산되는 수소가 소량이므로 적합하지 않기 때문에, 전류 효율이 비교적 높으면서 셀의 성능 저하율이 그다지 높지 않은 24A가 본 시스템의 최적 운전전류임을 알 수 있다(Fig. 9) 향후에는 20A 전류에서 전류 간격을 세분화하여 운전 최적 전류를 결정하는 실험이 필요하다.

그러므로 고온전기분해 수소생산시스템을 구축하여 장기 운전할 때에는 전류에 따른 셀의 성능 감소와 전류효율을 종합적으로 고려하여 운전전류를 설정하는 것이 중요하며, 스택의 규모가 커질 경우 시스템의 효율을 추가로 고려해야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내 최초로 스택규모의 Lab-scale 고온전기분해 수소생산시스템을 구축하여 750°C에서 장시간 운전에 성공한 10 × 10cm² 5셀 스택에 대한 성능을 평가하였다.

본 시스템은 2664시간 동안 정전류 모드로 운전하였고, 최대 47.33 NL/hr의 수소생산을 실증하였다.

본 시스템의 운전 결과로부터 전해조 셀들이 장시간의 운전시간동안 비교적 안정적이며, 전해조의 운전초기에는 성능 저하율이 크게 나타나지만, 일단 스택이 안정된 이후에는 셀의 성능 저하율이 감소한 것을 알 수 있었다.

또한, 전류가 증가할수록 스택의 수소생산율과 전류효율도 함께 증가하였는데, 28A일 때 최대 47.33NL/hr의 수소생산율과 최대 80.90%의 전류효율을 얻었다. 반면, 전류가 증가할수록 셀의 성능 감소도 증가하였는데, 전류 효율과 셀의 성능 저하율을 고려할 때 본 시스템의 최적 운전 전류는 24A임을 확인하였다.

그러므로 고온전기분해 수소생산시스템을 구축하여 장기 운전할 때에는 전류에 따른 셀의 성능 감소와 전류효율을 종합적으로 고려하여 운전전류를 설정하는 것이 중요하며, 스택의 규모가 커질 경우 수소생산 시스템의 효율²⁾을 추가로 고려해야 한다.

후 기

본 연구는 한국수력원자력(주)의 “원자력이용 고온 전기분해 수소생산기술(I)” 과제로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leung, "Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 2337-2354.
- 2) Zhenwei Wang, Masashi Mori, Takuto Araki, "Steam electrolysis performance of intermediate-temperature solid oxide electrolysis cell and efficiency of hydrogen production system at $300 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ ", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 4451-4458.
- 3) 고재화, 윤덕주, 유영성, 최미화, "고온전기분해 수소생산 시스템 개발 및 현황", 한국수소 및 신에너지학회 2010 춘계학술대회 논문집, pp. 191-193.
- 4) 박재근, 양수용, 이태희, 오제명, 유영성, 박진우, "중·저온형 SOFC를 위한 Ni-YSZ 연료극 지지체형 단전지 미세구조와 전기적 특성", *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 43, No. 12, 2006, pp. 823-828.
- 5) 이태희, 최진혁, 박태성, 유영성, 남석우, "1kW 고체산화물 연료전지(SOFC) 시스템 설계 및 자열운전", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 20, No. 4, 2009, pp. 1-7.
- 6) Annabelle Brisse, Josef Schefold, Moshine Zahid, "High temperature water electrolysis in solid oxide cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 5375-5382.