

## 물 전기분해에 의한 수소제조 기술

황갑진·최호상\*<sup>†</sup>

호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과, \*경일대학교 화학공학과  
(2017년 12월 8일 접수, 2017년 12월 20일 수정, 2017년 12월 21일 채택)

### Hydrogen Production Systems through Water Electrolysis

Gab-Jin Hwang and Ho-Sang Choi\*<sup>†</sup>

Grad. School, Dept. Green Energy, Hoseo University, Asan City, Chungnam 31499, Korea  
\*Dept. Chemical Engineering, Kyungil University, Kyeongsan City, Gyeongbuk 38428, Korea  
(Received December 8, 2017, Revised December 20, 2017, Accepted December 21, 2017)

**요약:** 수소는 산업용 전력생산, 자동차용 연료 등을 위한 대체가능한 에너지 담체로 인식되고 있다. 미래 저탄소 에너지 시스템에서 에너지 저장은 전력 수요에 유연하지 않거나 간헐적인 공급의 균형을 이루기 위한 중추적인 역할을 담당할 수 있을 것이다. 수소는 에너지 담체로서 전기에너지를 화학에너지로, 화학에너지를 전기에너지로 변환할 수 있는 에너지 저장 방법 중의 하나이다. 수소제조 방법 중에서, 특히, 물의 전기분해를 이용한 방법은 신재생 에너지원과의 접목을 고려할 때 가장 효율적이고 실용적인 방법으로 여겨지고 있다. 물 전기분해 수소제조 기술은 전기를 이용하여 수소를 물로부터 직접 제조하는 방법으로, 화석연료 이용 제조방법과 비교하여 수소를 제조할 때 지구환경 오염물질인 이산화탄소의 배출이 없다. 수소제조 방법 중의 하나인 물 전기분해의 원리와 물 전기분해의 종류인 알칼리 수전해(AWE, alkaline water electrolysis), 고분자 전해질막 수전해(PEMWE, polymer electrolyte membrane water electrolysis), 고온 수증기 전기분해(HTSE, high temperature steam electrolysis)에 대하여 분석하고자 하였다. 물 전기분해는 수소제조 방법의 하나로 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 PTG (power to gas)와 PTL (power to liquid) 시스템의 요소기술로도 주목을 받고 있다. 본 총설에서는 물 전기분해에 대한 원리와 종류, 특히 알칼리 수전해에 대한 최근 연구동향에 대해 설명하였다.

**Abstract:** Hydrogen is one of energy storage systems, which could be transfer from electric energy to chemical energy or from chemical energy to electric energy, and is as an energy carrier. Water electrolysis is being investigating as one of the hydrogen production methods. Recently, water electrolysis receive attention for the element technology in PTG (power to gas) and PTL (power to liquid) system. In this paper, it was explained the principle and type for the water electrolysis, and recent research review for the alkaline water electrolysis.

**Keywords:** Hydrogen, Hydrogen production, Energy storage, Water electrolysis, Membrane

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [choihs@kiu.kr](mailto:choihs@kiu.kr), <http://orcid.org/0000-0001-7443-1610>)



최호상(Ho-Sang Choi)

최호상은 1953년생으로 연세대학교 화학공학과 학사(1977), 석사(1980), 동국대학교 화학공학과 박사(1991) 학위를 취득하고, 1981년부터 경일대학교 화학공학과 교수를 역임하고 있다. 1989-1990년에는 일본 요코하마국립대학 물질공학과 초빙교수, 2002-2003년에는 일본원자력연구소 원자력수소 개발팀에서 외국인초빙연구원으로 일하였다. 1990년이래로 산업자원부 플랜트엔지니어링 기술위원장을 비롯하여, 중소기업청 기술평가위원, 환경부 환경신기술 심의위원 등을 역임하였고, 2009년 한국막학회 회장, 2013-14년 한국화학공학회 대구경북지부장을 하였고, 2014년 경북도지사 표창, 2015년 중소기업청장 표창을 수상하였다. 1993-2000 유기물 수용액의 투과증발에 관한 연구, 2003년부터 수전해 시스템에 의한 수소 제조에 관한 연구를 수행해오고 있다.

2009년 한국막학회 회장을 역임하여 막학회와 멤브레인지의 발전에 지대한 공헌을 하였으며, 이에 학회에서는 그동안의 학회의 발전과 멤브레인 분야의 연구에 대한 노고에 감사드리기 위하여 2018년 2월 정년퇴임을 맞이하여 기념총설을 초대하였다.

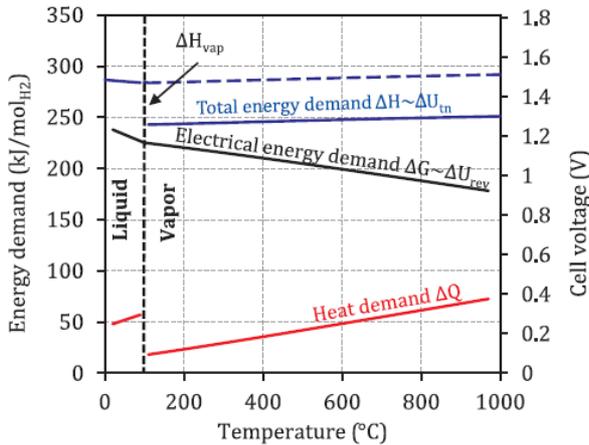


Fig. 1. Total ( $\Delta H$ ), thermal ( $Q$ ) and electrical energy demand of an ideal water electrolysis process as a function of the temperature[9].

## 1. 서 론

수소는 산업용 전력생산, 자동차용 연료 등을 위한 대체가능한 에너지 담체로 인식되고 있다[1]. 수소는 에너지 담체로서 실온에서 다른 연료들(예 : 휘발유 44 MJ/kg) 보다 높은 에너지 함량(수소 118 MJ/kg)을 가지고 있다. 또한 수소의 이용은 화석연료의 사용에 따른  $CO_2$  가스와 같은 온실가스 배출 등과 같은 환경문제를 해결할 수 있다.

미래 저탄소 에너지 시스템에서 에너지 저장은 전력 수요에 유연하지 않거나 간헐적인 공급의 균형을 이루기 위한 중추적인 역할을 담당할 것이다[2]. 특히, 수소와 같이 화학결합에 의한 재생에너지의 저장은 재생에너지에 의해 생성된 전기를 화학에너지로 전환할 수 있고, 높은 에너지밀도, 자원의 풍부, 장기간 저장 가능, 저 가격과 같은 특징을 가지기 때문에 각광을 받고 있다. 이러한 수소는 지구상에 탄화수소와 같은 화합물과 물의 형태로 존재하지만, 화석연료, 바이오매스, 물 등의 원료로부터 열화학적, 전기화학적, 광화학적 공정을 통해 제조할 수 있다[3-5].

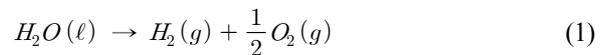
수소제조 방법 중에서, 특히, 물의 전기분해를 이용한 방법은 신재생 에너지원과의 접목을 고려할 때 가장 효율적이고 실용적인 방법으로 여겨지고 있다[6]. 물 전기분해 수소제조 기술은 전기를 이용하여 수소를 물로부터 직접 제조하는 방법으로, 화석연료 이용 제조방법과 비교하여 수소를 제조할 때 지구환경 오염물질인 이산화탄소의 배출이 없다.

최근 PTG (power to gas)와 PTL (power to liquid)은 미래 재생에너지 시스템의 하나로 연구가 진행되고 있다[7-9]. 이 시스템은 재생에너지에서 얻어지는 전기발전으로 물을 전기분해하여 수소를 생산·저장하거나, 이 수소를 가스상 또는 액상의  $CO$  또는  $CO_2$ 와 반응시켜 메탄을 생산하는 공정으로 이루어지며, 생산된 수소와 메탄은 연료전지 또는 발전연료 등으로 사용된다. 또한 PTG와 PTL은 재생에너지의 출력 안정화와 함께  $CO_2$  흡수를 제공함으로써 온실가스 배출 절감에 일익을 담당할 것이다.

본 총설에서는 물 전기분해에 대한 원리와 종류, 특히 알칼리 수전해에 대한 분리막을 포함한 최근 연구동향에 대해 설명하고자 한다.

## 2. 물 전기분해의 원리

물 전기분해에 의해 수소와 산소를 생산하는 총 반응은 다음과 같다.



물을 분해하는데 필요한 총에너지 변화( $\Delta H$ )는 액체의 물 1몰의 엔탈피(enthalpy)와 이것이 분해되어 수소와 산소가스로 된 상태의 엔탈피와의 차이와 같으며, 엔탈피변화는 식 (2)와 같다.

$$\Delta H = \Delta G + \Delta Q \quad (2)$$

$\Delta G$ 는 깁스(Gibbs) 자유에너지 변화로 여기에는 전기에너지, 광에너지, 화학에너지 등을 예로 들 수 있다. 깁스자유에너지는 가격이 높고, 곧바로 일(work)로 사용할 수 있지만 열에너지로부터 얻기는 굉장히 어렵다.  $\Delta Q (= T\Delta S)$ 는 열에너지를 나타낸다.  $T$ 는 절대온도이고,  $S$ 는 물이 그 온도에서 갖는 엔트로피(entropy)로서,  $\Delta S$ 는 물의 액체 상태에서의 엔트로피와 수소, 산소가스로 분해된 때의 계의 엔트로피와의 차이이다.  $T$ 와  $\Delta S$ 에 가해진 양은 상태변화를 일으키기 위해 필요한 열에너지가 된다. 깁스자유에너지는 물 분자에 전자를 주거나 빼앗는 일(work)을 하여, 물 분자의 결합을 깨고, 이것을 분해하는데 이용되고, 열에너지는 원자(이온)의 진동을 크게 하여 분해를 도와주는 역할을 담당한다[10,11].

Fig. 1을 보면 알 수 있듯이, 총 에너지 요구량( $\Delta H$ )은 온도와 함께 서서히 증가하며, 0~1,000°C에서 283.5~291.6 kJ/mol-H<sub>2</sub>의 값을 갖는다. 하지만, 온도와 함께 열에너지인  $\Delta Q$ 를 증가시킴으로써 전기에너지 요구량인  $\Delta G$ 를 감소시킬 수 있다.

25°C (298 K), 1기압(1.013 × 10<sup>5</sup> Pa)에서 물을 분해하는데 필요한 식 (2)의 값은  $\Delta H = 285.8$  kJ/mol,  $\Delta G = 237.3$  kJ/mol,  $\Delta S = 163.2$  J/K · mol이 되며, 이는 25°C, 1기압에서 액체의 물 1몰을 분해하여, 같은 온도, 같은 기압의 수소와 산소가스를 얻기 위한 에너지의 값이다. 여기서 열에너지는 298 K × 163.2 J/K · mol = 48.63 kJ/mol이 되고, 필요 에너지( $\Delta H$ )의 83% 이상이 깃스 자유에너지라는 것을 알 수 있다.

물을 전기분해 하는데 필요한 최소 셀 전압의 이론값은 식 (3)으로부터 계산할 수 있다.

$$V_{cell} = \frac{\Delta G}{zF} \quad (3)$$

여기서,  $z$ 는 전자의 수이고,  $F$ 는 패러데이 상수(96,485 C/mol)이다.

따라서 25°C, 1기압에서 액체의 물을 분해하는데 필요한 셀 전압의 이론값은 물 분해에서 이동하는 전자가 2개이기 때문에 약 1.23 V가 된다.

식 (1)과 (3)에서 물 1몰에 2 패러데이의 전기량( $2F = 2 \times 96,485$  C = 53.6 Ah)을 가하면 수소 1몰(22.4 L)과 산소 1/2몰이 발생하며, 표준상태에서 수소 1 Nm<sup>3</sup>을 제조하는데 필요한 이론 전기량은 2,392 Ah/Nm<sup>3</sup>이 된다.

열중성셀 전압은 열의 공급이 없는 이상적인 셀에서 가질 수 있는 최소 이론값으로 식 (4)로부터 계산할 수 있다.

$$V_{tnc} = \frac{\Delta H}{zF} \quad (4)$$

따라서 25°C, 1기압에서 액체의 물을 분해하는데 필요한 열중성셀 전압의 이론값은 약 1.48 V가 된다.

열중성셀 전압은 열을 포함한 물 전기분해 반응의 전기적으로 필요한 총 에너지 요구량을 의미한다. 열중성셀 전압은 100°C 이하에서 약 1.47~1.48 V를 가지지만, 만약 물이 수증기 상태라면 Fig. 1에서와 같이 100~1,000°C에서 1.26~1.29 V로 감소한다. 실제 물 전기분해 셀에서 열중성셀 전압( $V_{tnc}$ )은 열역학적 비가역 반응

과 열 손실 때문에 이론값 보다 약간 높다. 따라서 저온형 물 전기분해에서는 과전압과 내부 저항손실 때문에 열중성셀 전압보다 높은 전압에서 운전될 것이다.

물 전기분해의 셀 전압은 식 (5)와 같이 이론적인 전압( $V_{cell}$ ), 옴 저항에 의한 과전압( $V_{ohm}$ ), 전극 반응에서 발생하는 활성화전압( $V_{act}$ ), 농도차에 의해 발생하는 과전압( $V_{con}$ )의 합으로 나타난다.

$$V = V_{Cell} + V_{Ohm} + V_{act} + V_{con} \quad (5)$$

물 전기분해에서 셀 전압과 전류 또는 전류밀도는 밀접한 관계에 있다. 전류밀도는 패러데이 법칙에 의한 수소생산 속도와 거의 비례한다. 이상적인 물 전기분해 셀의 패러데이 법칙에 의해 결정되는 전류 효율( $\eta_c$ )은 식 (6)과 같이 이론적 수소생산 속도( $U_{H_2}$ )와 실제 수소생산 속도( $U_{aH_2}$ )의 비로 정의된다.

$$\eta_c = \frac{\dot{U}_{aH_2}}{\dot{U}_{tH_2}} \quad (6)$$

이러한 수소생산 속도의 차이는 가스 배출에 따른 전류 손실과 생산된 가스의 반대 극으로의 투과에 의해 발생한다. 생산된 가스의 반대 극으로의 투과는 온도와 압력과 함께 증가하고, 낮은 전류밀도에서는 낮은 가스 생산속도 때문에 더욱 커진다. 전류 손실은 낮은 전류 밀도와 고온에서 낮은 전기저항에 의해 증가한다.

물 전기분해 장치에서 총 수소생산 속도( $U_{H_2}$ , Nm<sup>3</sup>/h)는 다음과 같다.

$$U_{H_2} = \eta_c \times \frac{N_c I}{2F} \times [22.4 \times 3.6 \frac{Nm^3/h}{mol/s}] \quad (7)$$

여기서,  $N_c$ 는 물 전기분해 장치의 전해 셀 수,  $I$ 는 전류(A)이다.

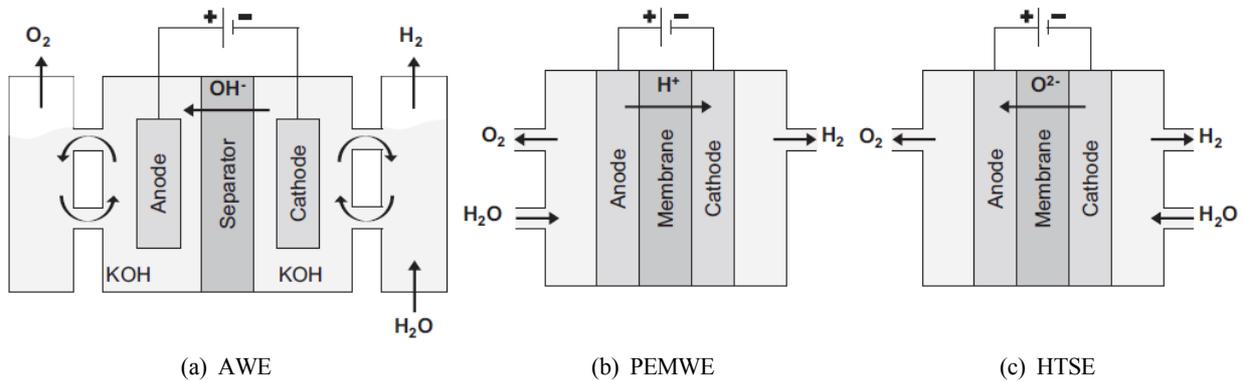
물 전기분해의 효율( $\eta_{HHV}$ )은 다음과 같다.

$$\eta_{HHV} = \frac{U_{H_2} \times HHV_{H_2}}{P} \quad (8)$$

여기서,  $HHV_{H_2}$ 는 수소의 고위발열량(3.54 kWh/Nm<sup>3</sup>),  $P$ 는 사용된 전기에너지의 전력(kW)이다.

**Table 1.** Comparison of AWE, PEME and HTSE[1,2,14]

Electrolysis type	AWE	PEME	HTSE
Electrolyte	20~40% KOH	Pure water	Steam
Membrane	Anion exchange membrane	Cation exchange membrane	Solid oxide
Electrode	Anode	RuO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub>	LSM/YSZ
	Cathode	Ni, Ni-Mo alloys	Ni/YSZ
Current density (A/cm <sup>2</sup> )	0.2~0.4	0.6~2.0	0.3~2.0
Cell voltage (V)	1.8~2.4	1.8~2.2	0.7~1.5
Operation Temp. (°C)	50~80	50~80	650~1,000
Operation pressure (bar)	≤ 30	≤ 200	≤ 25
H <sub>2</sub> purity (%)	99.5~99.9998	99.9~99.9999	99.9
System efficiency (% HHV)	68~77	62~77	89
System lifetime (h)	≥ 100,000	≥ 40,000	≤ 10,000
Stack energy consumption (kwh/Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> )	4.2~5.9	4.2~5.5	≥ 3.2
System energy consumption (kwh/Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> )	4.5~6.6	4.2~6.6	≥ 3.7
Development status	Commercial	Small scale application	R&D
System cost (€/kg)	800~1,300	1,200~2,000	NA



**Fig. 2.** Conceptual diagram of three water electrolysis technologies[2].

식 (8)을 물 전기분해에 필요한 실제 전압(V)으로 나타내면 식 (9)와 같이 된다.

$$\eta_{HHV} = \frac{\eta_c \times \frac{NI}{2F} \times HHV_{H_2}}{N_c \times V \times I} = \frac{1.48 V}{V} \times \eta_c \quad (9)$$

식 (8)을 수소의 저위발열량(3 kWh/Nm<sup>3</sup>)으로 나타내면 식 (10)이 된다.

$$\eta_{LHV} = \frac{U_{H_2} \times LHV_{H_2}}{P} = \frac{3.0}{3.54} \times \eta_{HHV} = \frac{1.23 V}{V} \times \eta_c \quad (10)$$

### 3. 물의 전기분해 기술

물의 전기분해를 수행하는 장치를 전해조라 하며, 기본적으로 양·음극의 2개의 전극, 전해액, 전해질로 구성된다. 양극에서는 산소가 발생하는 산화반응(OER, oxygen evolution reaction)이 음극에서는 수소가 발생하는 환원반응(HER, hydrogen evolution reaction)이 일어나며, 전해액으로 순수 물, 고온 수증기, 반응에 관여하는 물질이 이온 혹은 분자형태로 존재하는 알칼리 수용액을 사용한다. 전해질은 양극액과 음극액을 분리하고 이온을 선택적으로 통과시킨다. 수소의 생산량은 전극면적에 비례하고, 많은 수소를 생산하기 위해서는 단

위 셀을 여러 개 적층시킨 스택을 이용한다.

주요 물 전기분해 기술로는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 알칼리 수전해(AWE, alkaline water electrolysis), 고분자 전해질막 수전해(PEMWE, polymer electrolyte membrane water electrolysis), 고온수증기 전기분해(HTSE, high temperature steam electrolysis)가 있다.

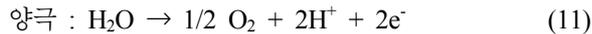
Table 1은 물 전기분해 기술의 비교를 나타낸다.

### 3.1. 고분자 전해질 막 수전해(PEMWE)

고분자 전해질 막 수전해는 수소 교환막 수전해(PEME, proton exchange membrane electrolysis) 또는 고체 고분자 수전해(SPE, solid polymer electrolysis)라고도 불린다.

PEMWE는 양이온교환막(예 : Nafion)으로 양·음극을 분리하고, 전극으로 막 양쪽에 전극을 입힌 MEA(membrane electrode assembly)를 사용한다. 양이온교환막에 의해 형성되는 부식성 산성 영역을 극복하기 위해 양극에서는 백금을, 음극에서는 이리듐과 같은 금속 촉매를 사용한다[10,12].

PEMWE에서 물은 양극으로 공급되며, 양·음극의 반응은 다음과 같다.

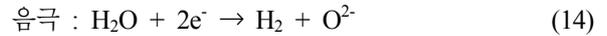
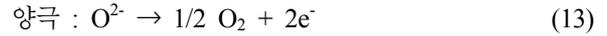


국내의 경우 100 bar 이상에서 30 Nm<sup>3</sup>/hr급 PEME 장치에 대한 연구개발이 진행되고 있다[13]. PEMWE의 장점은 비부식성 전해액의 사용, 디자인이 간단하여 소형화가 가능하고, 높은 에너지효율, 수소와 산소극 사이에 압력차를 줄 수 있으므로 고압화가 가능하다는 것들을 들 수 있다. 단점으로는 귀금속 촉매의 가격이 비싸고, 고순도의 물을 필요로 한다는 것이다.

### 3.2. 고온수증기 전기분해(HTSE)

고온수증기 전기분해는 고체산화물 전기분해(SOEC, solid oxide electrolysis)라고도 불린다. HTSE는 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)의 완전 역반응으로 진행되며, 전기분해에 필요한 전기 중 일부를 열에너지로 공급하는 방식으로 다른 전기분해 방식과 비교하여 효율이 높다. HTSE는 650~900°C에서 작동된다.

HTSE에서 양·음극의 반응은 다음과 같다.



공급되는 물 또는 수증기는 열교환기에서 스택을 빠져나가는 고온의 생산물과 열교환에 의해 가열된다. 또한 낮은 온도의 열은 열을 높이기 위해 전기 가열기 등을 필요로 한다.

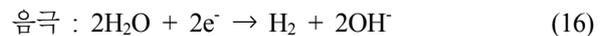
HTSE를 활용한 CO<sub>2</sub>와 수증기의 전기분해는 연료합성을 위한 H<sub>2</sub>와 CO를 포함한 합성가스를 생산할 수 있다[15-17].

HTSE는 전해액으로 고온 수증기를 사용하고, 전해질로는 산소 이온 전도성을 갖는 안정화 지르코니아 등을 이용하며, 양극으로 페롭스카이트 타입의 산화물, 음극으로는 Ni와 세라믹의 혼합 소결체 등을 사용한다. 고온에서 작동하기 때문에 셀 적층을 위한 연결재가 필요하다[16].

### 3.3. 알칼리 수전해(AWE)

알칼리 수전해는 20세기 초반에 MW급 규모로 대용량 수소생산이 이루어진 기술이다[18]. 최근에는 기존 알칼리 수전해의 셀 구성과 다르게 음이온교환막과 전극을 접착한 MEA를 도입한 전기분해를 음이온교환막 전기분해(AEME, anion exchange membrane electrolysis)라고도 한다[1].

AWE에서 양·음극의 반응은 다음과 같다.



국내의 경우 50 Nm<sup>3</sup>/hr급 알칼리 수전해를 활용한 수소스테이션을 실증하였으며, 이 수소스테이션에서는 알칼리 수전해에 의해 수소를 생산하여 디스펜서에서 700 bar로 연료전지 자동차에 수소를 공급할 수 있다[19].

본 총설에서는 알칼리 수전해의 요소기술인 이온교환막과 전극에 대한 최근 연구동향을 다음 절에서 살펴보고자 한다.

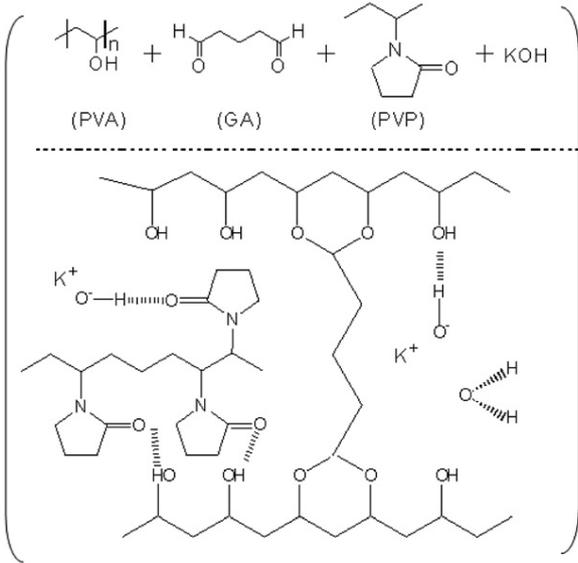


Fig. 3. Membrane structure prepared by Qiao et al..

4. 알칼리 수전해용 이온교환막과 전극에 대한 연구동향

본 절에서는 알칼리 수전해용 음이온교환막과 전극에 대한 연구동향을 살펴보고자 한다.

4.1. 음이온교환막

알칼리 수전해 셀에는 초기 석면과 티탄산칼륨과 같은 세라믹 산화물 또는 polypropylene과 polyphenylene sulfide와 같은 고분자를 활용한 히드록실(OH<sup>-</sup>) 이온 전도성을 갖는 다공성 다이어프램(porous diaphragm)을 사용하여, 양극과 음극 전해액을 분리시켰다[20-22]. 하지만 다공성 다이어프램을 사용함으로써 생산된 수소와 산소가스의 혼합과, 전해 효율이 저하되는 문제가 있었다.

이러한 문제를 해결하기 위해 최근에는 알칼리 수전해용 이온교환막의 개발이 진행되고 있다.

알칼리 수전해 셀에서는 히드록실(OH<sup>-</sup>) 이온을 선택적으로 투과시키고, 양극과 음극을 서로 분리시키며, 발생한 산소와 수소가스를 서로 혼합되지 않도록 하기 위해 음이온교환막이 필요하다[23]. 알칼리 수전해용 음이온교환막은 전해효율을 높이기 위해 수산화 이온(OH<sup>-</sup>)의 높은 이온전도도를 가져야 하며, 알칼리 용액에 대한 내구성이 좋아야 한다.

Qiao 등[24]은 poly(vinyl alcohol)/poly(vinylpyrrolidone)

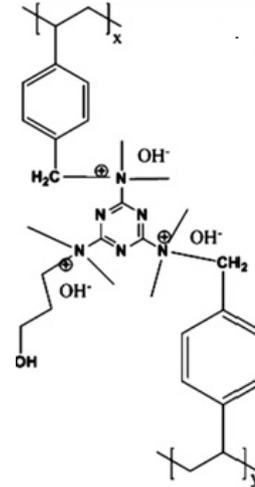


Fig. 4. Membrane structure prepared by Cao et al..

(PVA/PVP)의 혼합과 화학적 가교방법에 의해 음이온교환막을 제작하였다. 제작한 막의 10 M (mol/L) KOH 용액에서의 이온전도도는 최대 0.53 S/cm를 보였다.

Cao 등[25]은 멜라민 그래프트 중합한 poly vinyl benzyl chloride를 메틸화 하여 음이온교환막을 제작하였고, 제작한 막은 1 M KOH용액에서  $1.6 \times 10^{-2} \sim 2.7 \times 10^{-2}$  S/cm의 이온전도도를 보였다.

Wu and Scott[26]은 polymethylacrylate와 4급 OH<sup>-</sup> 전도성 이오노머 바인더를 이용하여 음이온교환막을 제작하였다. 제작한 막은 50°C, 1 M KOH용액에서 0.059 S/cm의 이온전도도를 보였다.

Park 등[27]은 4급 암모늄으로 결합된 2개의 방향족 폴리머를 이용하여 음이온교환막을 제작하였다. 제작한 막은 80°C, 1 M NaOH용액에서 0.12 S/cm의 이온전도도를 보였으며, 95°C 1 M NaOH용액에서 60일 동안 좋은 내구성을 보였다.

Diaz 등[28]은 Polyvinyl alcohol (PVA)과 polybenzimidazole을 합성하여 음이온교환막을 제작하였다. 제작한 막은 90°C, 30 wt% KOH용액에서 0.09 S/cm의 이온전도도를 보였다.

Aili 등[29]은 Poly(perfluorosulfonic acid)(PFSA)와 poly(vinylpyrrolidone)(PVP)를 이용하여 다공성 음이온교환막을 제작하였다. 제작한 막은 22 wt% KOH용액에서 0.2 S/cm의 이온전도도를 보였다.

이 외에도 알칼리 수전해용 음이온교환막의 개발 및 셀 적용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

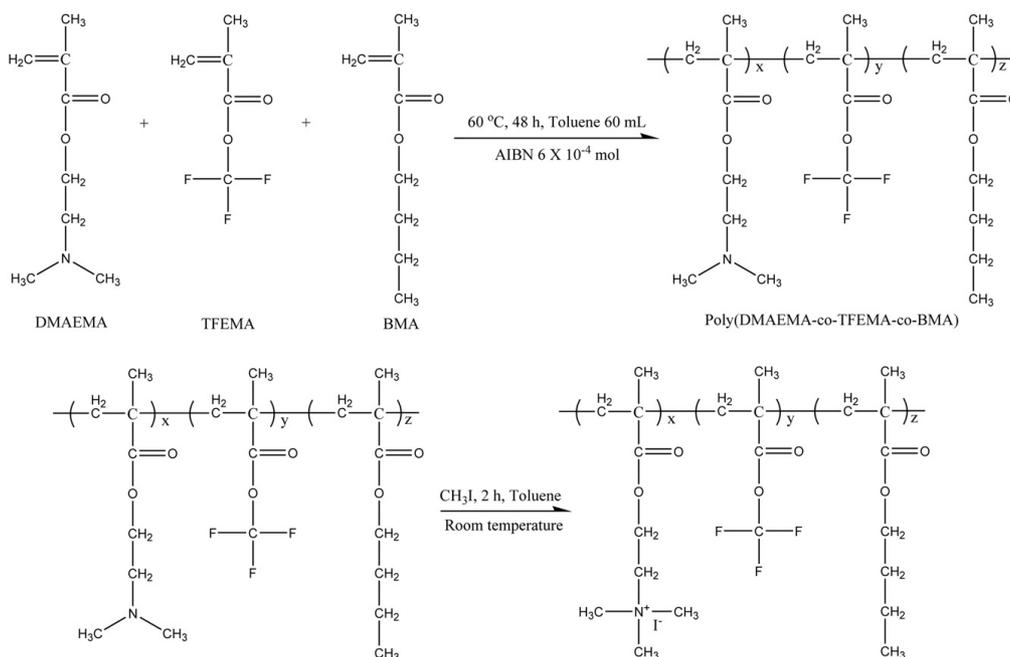


Fig. 5. Reaction scheme of membrane synthesis prepared by Wu and Scott.

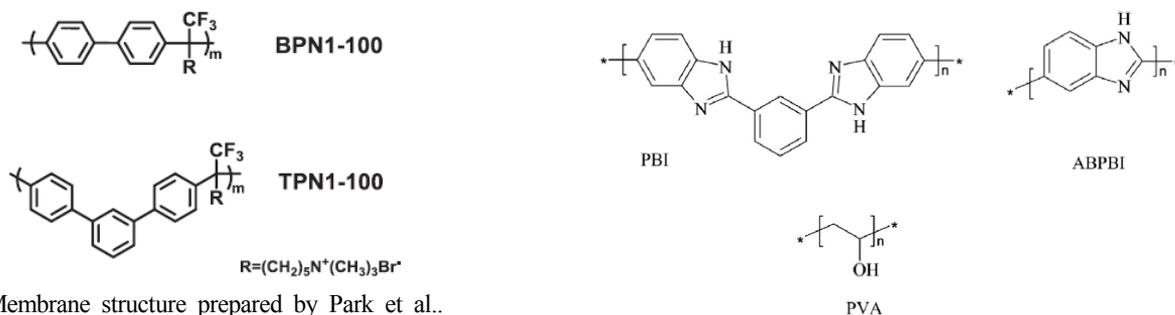


Fig. 6. Membrane structure prepared by Park et al..

4.2. 전극

알칼리 수전해용 전극 물질은 에너지 효율과 수소생산 가격에 영향을 미친다[30]. 이러한 문제는 알맞은 전극 물질을 선택함으로써 해결할 수 있으며, 전극 개발은 싼 가격의 전극물질을 개발하는데 초점이 맞춰진다. 또한 전극은 촉매활성이 좋아야 하며, 높은 표면적과 알칼리 용액에 대한 높은 내부식성을 가져야 한다.

알칼리 수전해의 음극에서의 수소발생 반응은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 3단계의 반응으로 이루어진다[31].

알칼리 수전해용 전극 많이 사용되고 있는 니켈(Ni)과 라니 니켈(raney nickel) 촉매는 음극인 수소발생반응(HER, hydrogen evolution reaction)에 대해 매우 높은 초기 전기적 촉매 활성을 보이지만, AWE 운전 중에 반응 (20), (21), (22)에 의해 금속수산화물 형태로 변화됨

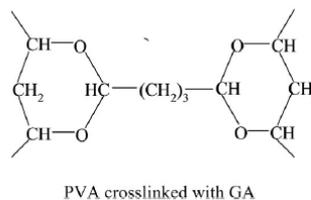
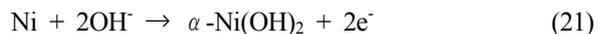
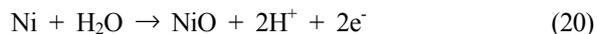


Fig. 7. Membrane structure prepared by Diaz et al..

으로서 음극에서의 활성이 저하하는 문제점이 있다[32].



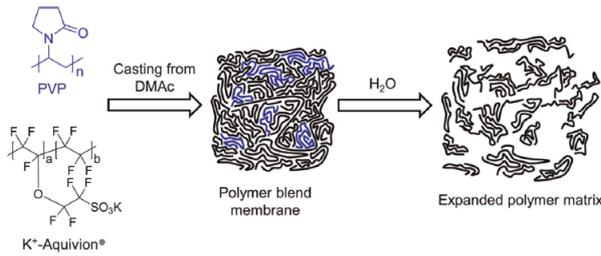


Fig. 8. Membrane structure prepared by Aili et al..

이러한 문제점을 해결하고, 셀의 에너지 효율과 전극의 성능을 향상시키며, HER에서 전기적 촉매 활성을 만족시킬 수 있는 Ni-Cu[33], C/Ni-NiIr[34], Ni-Mo[35], Ni3-Al-Mo[36], Co-Cr/Ni[31], PVD-Al-Ni[37], Ni-Co-Mo[38]와 같은 전극에 대한 연구가 진행되었다. Mauer 등[39]은 니켈에 철을 코팅함으로써 기존 니켈 전극에서 발생하는 금속수산화물이 형성을 억제하고 전극의 비활성화를 막을 수 있다고 보고하고 있다.

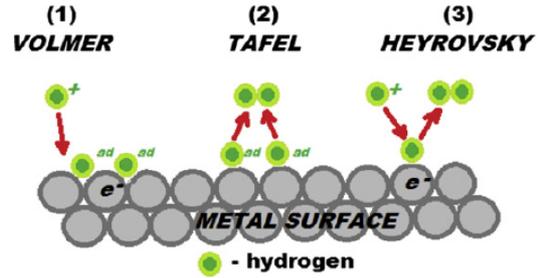
이 외에도 알칼리 수전해용 전극의 개발 및 셀 적용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

## 5. 결 론

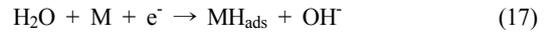
이상과 같이 수소제조 방법 중의 하나인 물 전기분해의 원리와 물 전기분해의 종류인 알칼리 수전해(AWE, alkaline water electrolysis), 고분자 전해질막 수전해(PEMWE, polymer electrolyte membrane water electrolysis), 고온 수증기 전기분해(HTSE, high temperature steam electrolysis)에 대해 살펴보았다. 또한 물 전기분해 기술 중 현재 상업화가 진행되고 있는 알칼리 수전해의 음이온교환막과 전극에 대한 연구동향을 좀 더 자세히 살펴보았다.

물 전기분해는 열화학적, 광화학적 수소제조 기술과 비교하여 상용화에 좀 더 접근해 있다고 할 수 있다. 물 전기분해의 수소생산 가격이 논문에 의하면 화석연료를 개질하는 스팀 리포밍보다 2~3배가 높다거나, 거의 동등하다거나 하는 결과를 보이고 있지만, CO<sub>2</sub>배출이 없는 청정 수소제조 방법이라는 것은 틀림이 없다.

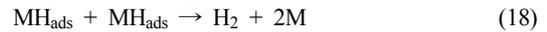
향후, 수소에 의한 에너지 저장, 최근 이슈가 되고 있는 PTG (power to gas)와 PTL (power to liquid)과 같은 미래 재생에너지 시스템에 대한 연구가 더욱 발전하고 시장이 형성된다면 물 전기분해 기술은 더욱 중요한 기술로 자리 잡을 것으로 판단된다.



(Step 1, Volmer step) :



(Step 2, Tafel step) :



(Step 3, Heyrovsky step) :

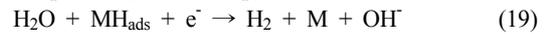


Fig. 9. Hydrogen evolution reaction in the alkaline water electrolysis[31].

## Reference

1. I. Vincent and D. Bessarabov, "Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis : A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**, 1690 (2018).
2. O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Few, "Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study", *Int. J. Hydrogen Energy*, In press.
3. X. Wenguo and C. Yingying, "Hydrogen and electricity from coal with carbon dioxide separation using chemical looping reactors", *Energy Fuels*, **21**, 2272 (2007).
4. S. Ahmed and M. Krumpelt, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 291 (2001).
5. M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and K. Sumathy, "An overview of hydrogen production from biomass", *Fuel Process Technol.*, **87**, 461 (2006).
6. G.-J. Hwang, K.-S. Kang, H.-J. Han, and J.-W. Kim, "Technology trend for water electrolysis hydrogen production by the patent analysis", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*,

- 18**, 95 (2007).
7. FCH JU, "Commercialisation of energy storage in Europe", Final report (2015).
  8. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), "Webpage: strategieplattform power to gas", <http://www.powertogas.info/> (2016).
  9. A. Buttler and H. Spliethoff, "Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, in press.
  10. J. W. Kim, G. J. Hwang, H. S. Choi, and Y. G. Jung, "Hydrogen Energy, Chapter 2. Water electrolysis", Ajin Press (2005).
  11. G.-J. Hwang, H.-S. Choi, A.-S. Kang, J.-W. Kim, and K. Onuki, "Thermochemical water-splitting IS(iodine-sulfur) process for hydrogen production", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 600 (2002).
  12. M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 4901 (2013).
  13. B. Lee, J. Heo, N. Choi, C. Moon, S. Moon, and H. Lim, "Economic evaluation with uncertainty analysis using a monte-carlo simulation method for hydrogen production from high pressure PEM water electrolysis in Korea", *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 24612 (2017).
  14. Q. Feng, X. Yuan, G. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li, and H. Wang, "A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies", *J. Power Sour.*, **366**, 33 (2017).
  15. C. Graves, S. D. Ebbesen, and M. Mogensen, "Co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in solid oxide cells: performance and durability", *Solid State Ion.*, **192**, 398 (2011).
  16. S. D. Ebbesen, J. Høgh, K. A. Nielsen, J. U. Nielsen, and M. Mogensen, "Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 7363 (2011).
  17. G. Botta, M. Solimeo, P. Leone, and P. V. Aravind, "Thermodynamic analysis of coupling a SOEC in Co-electrolysis mode with the dimethyl ether synthesis", *Fuel Cells*, **15**, 669 (2015).
  18. X. L. Yan and R. Hino, "Nuclear hydrogen production handbook", Boca Raton, CRC Press (2011).
  19. EMK Co., "Final report in Daegyeong institute for regional program evaluation (DGIRPE) through the Leading Industry Development for Economic Region" (2015).
  20. H. Wendt and H. Hofmann, "Ceramic diaphragms for advanced alkaline water electrolysis", *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 605 (1989).
  21. V. Rosa, "New materials for water electrolysis diaphragms", *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, 697 (1995).
  22. W. Hu, "A novel cathode for alkaline water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**, 621 (1997).
  23. G. J. Hwang, S.-G. Lim, S.-Y. Bong, C.-H. Ryu, and H.-S. Choi, "Preparation of anion exchange membrane using polyvinyl chloride (PVC) for alkaline water electrolysis", *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 1896 (2015).
  24. J. Qiao, J. Fu, R. Lin, J. Ma, and J. Liu, "Alkaline solid polymer electrolyte membranes based on structurally modified PVA/PVP with improved alkali stability", *Polymer*, **51**, 4850 (2010).
  25. Y.-C. Cao, X. Wu, and K. Scott, "A quaternary ammonium grafted poly vinyl benzyl chloride membrane for alkaline anion exchange membrane water electrolyzers with no-noble-metal catalyst", *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 9524 (2012).
  26. X. Wu and K. Scott, "A polymethacrylate-based quaternary ammonium OH<sup>-</sup> ionomer binder for non-precious metal alkaline anion exchange membrane water electrolyzers", *J. Power Sources*, **214**, 124 (2012).
  27. E. Park, C. B. Capuano, K. E. Ayers, and C. Bae, "Chemically durable polymer electrolytes for solid-state alkaline water electrolysis", *J. Power Sources*, **375**, 367 (2018).
  28. L. A. Diaz, R. E. Coppola, G. C. Abuin, R. Escudero-Cid, D. Herranz, and P. Ocon, "Alkali-doped polyvinyl alcohol-polybenzimidazole membranes

- for alkaline water electrolysis”, *J. Membr. Sci.*, **535**, 45 (2017).
29. D. Aili, M. K. Hansen, J. W. Andreasen, J. Zhang, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, and Q. Li, “Porous poly(perfluorosulfonic acid) membranes for alkaline water electrolysis”, *J. Membr. Sci.*, **493**, 589 (2015).
  30. G. J. Hwang, B.-M. Gil, and C.-H. Ryu, “Preparation of the electrode using  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder for the alkaline water electrolysis”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **48**, 242 (2017).
  31. M. P. Marceta Kaninski, M. M. Seovic, S. M. Miulovic, D. L. Zugic, G. S. Tasic, and D. P. Saponjic, “Cobalt-chrome activation of the nickel electrodes for the HER in alkaline water electrolysis-Part II”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 1758 (2013).
  32. D. S. P. Cardoso, L. Amaral, D. M. F Santos, B. Sljukic, C. A. C. Sequeira, D. Maccio, and A. Saccone, “Enhancement of hydrogen evolution in alkaline water electrolysis by using nickel-rare earth alloys”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 4295 (2015).
  33. R. Solmaz, A. Döner, and G. Kardas, “The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 2089 (2009).
  34. R. Solmaz, “Electrochemical preparation and characterization of C/Ni-NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 2251 (2013).
  35. G. Tasić, S. Maslovara, D. Žugić, A. Maksić, and M. Marćeta Kaninski, “Characterization of the Ni-Mo catalyst formed in situ during hydrogen generation from alkaline water electrolysis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 11588 (2011).
  36. L. Wu, Y. He, T. Lei, B. Nan, N. Xu, J. Zou, B. Huang, and D. T. Liu, “Characterization of the porous  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -Mo electrode during hydrogen generation from alkaline water electrolysis”, *Energy*, **63**, 216 (2013).
  37. C. Kjartansdottir, M. Caspersen, S. Egelund, and P. Moller, “Electrochemical investigation of surface area effects on PVD Al-Ni as electrocatalyst for alkaline water electrolysis”, *Electrochimica Acta*, **142**, 324 (2014).
  38. V. Nikolic, S. Maslovara, G. Tasic, T. Brdaric, P. Lausevic, B. Radak, and M. Marceta Kaninski, “Kinetics of hydrogen evolution reaction in alkaline electrolysis on a Ni cathode in the presence of Ni-Co-Mo based ionic activators”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **179**, 88 (2015).
  39. A. Mauer, D. Kirk, and S. Thorpe, “The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis”, *Electrochimica Acta*, **52**, 3505 (2007).