

## 고온 수증기 전해 수소제조

최 호 상<sup>†</sup>

경일대학교 디스플레이화학공학과  
(2009년 1월 20일 접수, 2009년 2월 11일 수정, 2009년 3월 5일 채택)

### Hydrogen Production through High Temperature Steam Electrolysis System

Ho-Sang Choi<sup>†</sup>

Department of Display & Chemical Engineering, Kyungil Univ., Gyeongsan-si 712-701, Korea  
(Received January 20, 2009, Revised February 11, 2009, Accepted March 5, 2009)

**요 약:** 수소에너지는 풍부한 자원으로부터 얻을 수 있는 2차 청정에너지로서 연소 및 반응 생성물이 환경을 오염시키지 않을 뿐만 아니라 에너지의 수송 및 저장이 용이한 화학적 매체이다. 물의 전기분해를 이용한 수소제조는 오염을 유발시키지 않으면서도 영구적인 재생에너지 시스템으로 이용할 수 있다. 고온 수증기전해의 핵심기술은 분해된 산소 또는 프로톤 이온이 전해질을 통해 신속하게 전달될 수 있는 전해질의 개발이 제1 핵심요건이며, 이어서 전류효율에 큰 영향을 미치는 전해질막과 전극재료의 접합기술의 확보가 중요한 핵심 요소기술이다.

**Abstract:** Hydrogen energy is the 2nd clean energy able to be produced from the abundant resources, and the products of combustion or reaction do not spread an environmental pollution. Also, the hydrogen is the chemical media easily to transport and storage as energy source. The hydrogen production technology using by water splitting through electrolysis could be usable as a permanent renewable energy system without the environmental impact. The key technology of high temperature steam electrolysis is the development of an electrolyte rapidly to conduct an oxygen or proton ion decomposed from water. Subsequently, the important technology is to keep the joining technology of an electrolyte membrane and electrode materials to affect into the current efficiency.

**Keywords:** hydrogen, electrolysis, water splitting, high temperature steam electrolysis

#### 1. 서 론

수소에너지는 풍부한 자원으로부터 얻을 수 있는 2차 청정에너지로서 연소 생성물이 환경을 오염시키지 않을 뿐만 아니라 에너지의 수송 및 저장이 용이한 화학적 매체이다. 이러한 수소에너지는 석유의 대체에너지로 자동차, 항공기, 로켓 등의 연료로 사용할 수 있으며, 연료 전지 시스템을 사용하여 직접 발전시킬 수 있는 미래의 매우 유용한 에너지 자원 중의 하나이다. 최근에 화석연료의 점진적 고갈과 지구환경 문제의 심각성으로 인해 에너지를 이용하는 기술은 연료전지의 실용화가 시도되고 있는 점에서 보듯이 수소를 이용하는

분야는 점차 확대일로에 있다. 화석연료로부터 수소를 생산하는 기술은 화석연료의 고갈을 대비한다는 점에서 중단기적으로만 이용이 가능하고, 2차적인 대기환경의 심각한 오염에 직면하면서 새로운 대체에너지의 원천을 찾아야 하는 시점에 이르러 있다. 이와 같은 관점에서 접근하면, 지표 상에 무한히 존재하는 물을 이용한 recycling system이 필요하다. 현재 대부분의 수소는 오일이나 천연가스를 사용하는 수증기 개질법(steam reforming method)이나 부분산화법(partial oxidation method) 등으로 제조하고 있으나, 이들 방법들은 제조 공정에서 오염물질을 배출하며, 청정에너지나 재생에너지 시스템에는 사용될 수 없는 단점이 있다. 하지만 물의 전기분해를 이용한 수소제조는 오염되지 않고 영구적인

<sup>†</sup>주저자(e-mail : choih@s@kiu.ac.kr)

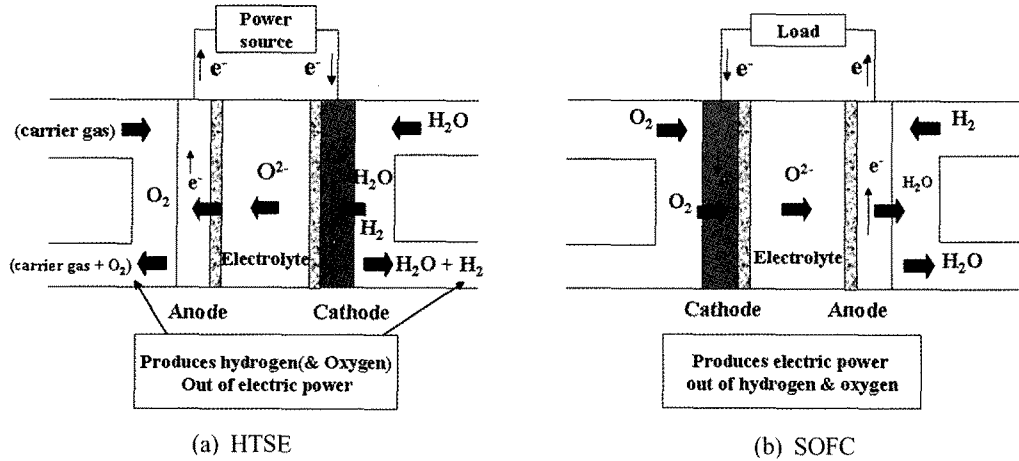


Fig. 1. Comparison of HTE and SOFC configuration.

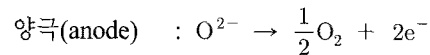
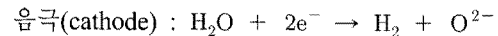
재생에너지 시스템으로 이용할 수 있는 장점이 있다[1].

## 2. 고온 수증기 전해의 기본개념

전기분해 기술은 알칼리 수용액 전해법, 고체고분자 전해질 전해법(Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis, PEME), 고온수증기 전해법(High Temperature Steam Electrolysis, HTSE) 등이 있다. 알칼리 수용액 전해법은 KOH, NaOH 등의 강알칼리를 사용하므로 전극의 부식문제, 낮은 전해효율 때문에, 이를 개선하는 연구가 계속 이루어지고 있고, 고체고분자 전해질 전해법은 전해효율은 높으나 장치의 비용이 고가인 단점이 있다. 고온 수증기 전해법은 전 세계적으로도 기초 연구단계이며, 국내에서도 기초 연구가 진행되고 있다[2]. 이와 같은 고온 수증기 전해에 의한 수소 제조 기술은 Fig. 1에서 보는 것과 같이 기술적 구성면에서 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)와 구조적 형태가 유사하다[3]. 양극으로 수증기를 공급하고 전기를 통하면 수소가스와 산소이온을 생성하고, 산소이온은 전해질을 통과하여 음극에서 방전하여 산소를 생성하며, 양극에서는 수소를 생성한다[2].

고온 수증기 전기분해는  $\Delta G$ 로부터 계산된 분해전압이 온도상승과 함께 감소하고, 전기에너지의 소비량이 줄어드는 개념을 이용한 것이다. Fig. 2는 물 분해에 대한 열역학적 자료이다. 실제로 전체에 필요한 에너지는 큰 차이는 없지만, 물의 증발을 포함한 나머지 에너지는 저급의 열에너지로 보충할 수 있다. 전극반응의 저항인 과전압도 작아서 유리한 점이 많다. 그러나 재

료 면에서 상당히 어려운 프로세스이다. 최근 고온에서 안정한 전도체 등의 재료에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 고온 수증기 전기분해는 고온에서 수증기를 전기분해하기 때문에 이론 에너지효율(95% 이상)이 높다는 이점이 있지만 아직은 기초연구 단계에 머물러 있고, 시스템, 재료 및 모듈화기술, 전해질의 특성에 대한 연구개발이 수행되고 있다. 또한 고체산화물 연료전지의 역 반응으로, 안정화 지르코니아(YSZ, yttria stabilized zirconia) 등을 산소이온 전도체의 전해질로 사용하여  $700^{\circ}\text{C}$  이상의 고온에서 수증기를 전기분해하는 방법이다. 고온수증기 전기분해의 전극반응은 다음과 같고, Fig. 3은 고온 수증기 전해의 개념도를 나타낸 것이다.



고온 수증기 전해법은 고온에서 수증기를 전기분해하기 때문에 저온에서 물을 전기분해 하는 것보다 이론 전해전압이  $U_{o, rev. 800^{\circ}\text{C}} = 0.69 \text{ V}$ 로  $U_{o, rev. 25^{\circ}\text{C}} = 1.23 \text{ V}$ 보다 훨씬 낮기 때문에 보다 낮은 전압으로 큰 효율을 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 고온에서의 수소제조는 물 분해에 필요한 에너지의 1/3을 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있고, 물은  $\Delta G < 0$ 이 되는 약  $4,000 \text{ K}$ 에서 자발적으로 수소와 산소로 분해될 수 있지만 이러한 열을 얻기가 어려우므로 고온수증기 전기분해를 이용

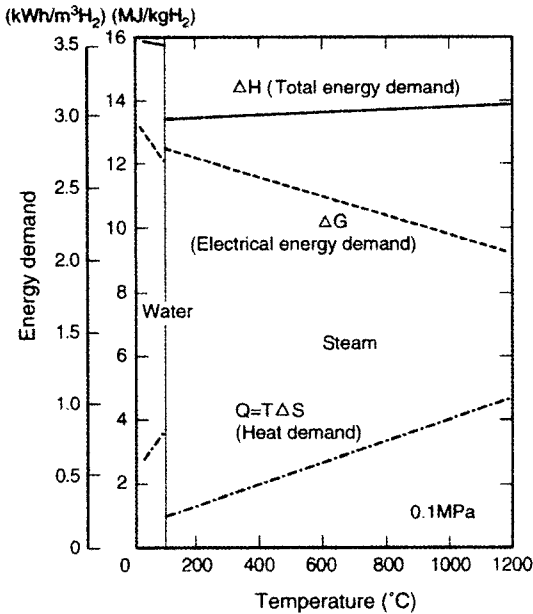


Fig. 2. Energy demand for water and steam electrolysis[4].

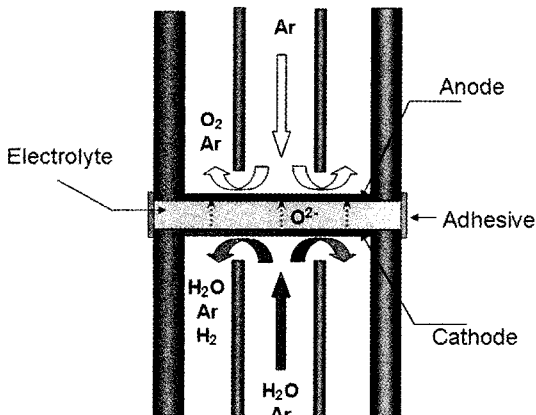


Fig. 3. Schematic diagram of specimen-reactor system[5].

하여 상대적으로 얻기 쉬운 고온(700~1,000°C)의 열원과 전기에너지를 이용해 전기분해가 수행된다. 열역학적으로 볼 때, 물을 분해할 경우 액상보다는 수증기상 분해가 총에너지 요구량이 낮으며, 전기분해에 필요한 최소의 전기에너지는 온도가 높을수록 감소하기 때문이다. 물의 전기분해 온도를 실온에서 1,000°C로 올리면 물 분해 반응의 가격 전위가 낮아져 이론적인 에너지 요구량은 20% 정도 감소한다[6].

물의 분해에 필요한 에너지 중에서 전기에너지에 해당하는 이론 분해전압이 고온 부근에서는 저하되어 전기분해온도 1,000°C에서 전기분해전압이 0.9 V가 되고 직접 이용할 수 있는 열에너지가 증가하게 된다. 그 결

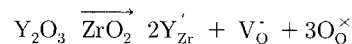
과로 열 → 전기 → 수소의 변환 프로세스의 종합효율은 일반적인 수전해가 어느 정도 효율이 좋다고 해도 열 → 전기의 발전효율 면에서 고온 수증기 전기분해는 열을 직접 이용할 수 있는 부분이 증가하기 때문에 전반적으로 10% 정도 높게 된다. 고온 수증기 전해는 다음과 같은 특성이 있다.

- ① 고온에서의 전기분해이기 때문에 필요한 전기에너지를 저온에서의 전기분해보다 낮게 사용하여 고효율의 물분해가 가능하다.
- ② 전해질이 고체이기 때문에 알칼리 수전해와 같이 전해액을 보충할 필요가 없으며, 부식의 문제도 생기지 않기 때문에 유지보수가 용이하다.
- ③ 고체산화물 연료전지의 역반응이기 때문에 고체산화물 연료전지의 기초 기술을 활용할 수 있다. 이론적으로 동일한 장치로 전기분해/발전의 양방향 운전을 할 수 있기 때문에 전력저장 시스템으로서도 이용할 수 있다.

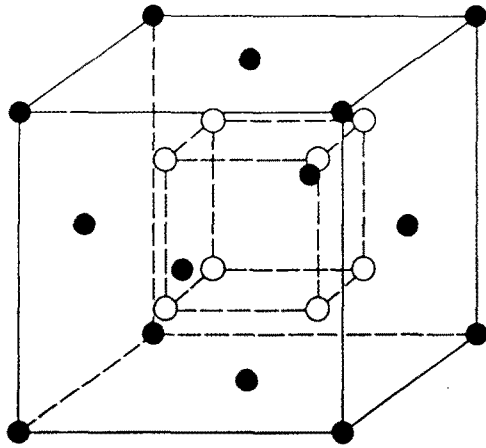
### 3. 고온 수증기 전해의 구성요소

#### 3.1. 전해질(electrolyte)

고온 수증기 전기분해의 전해질은 고온에서 안정한 고체산화물 전해질(solid oxide electrolyte)을 사용한다. 고체산화물 전해질 중 현재 가장 널리 이용되는 것이 8 mol% YSZ이다. YSZ는 yttria를 8 mol% 첨가하여 안정화된 지르코니아로 yttria가 첨가됨에 따라 열적안정성이 우수해지고, 원자가가 4<sup>+</sup> 대신 3<sup>+</sup>로 지르코니아보다 작아져 결정격자에서 산소이온공극(oxygen ion vacancy)이 생기게 된다. 다음은 yttria가 첨가됨에 따라 산소이온공극이 발생 하는 반응(Kröger-Vink notation)을 나타낸다[7].

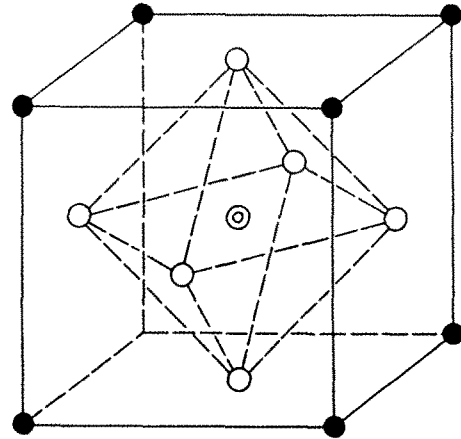


이것은 산소이온이 자유롭게 공극에 위치할 수 있기 때문에 이온 전도성이 생기게 된다. 고온 수증기 전기분해에서 전해질은 이온전도만 존재하여 양극과 음극의 산화, 환원반응을 원활하게 하는 특성을 가지며, 전해질 내에서 전기전도는 가능한 없어야 전기분해가 일어나는 반응에 유리하다. 전해질로 사용되는 YSZ는 지르코니아의 cubic phase에 yttria가 첨가되어 안정해지며, Fig. 4는 지르코니아의 cubic phase를 나타낸다.



(● Zr-cations, ○ oxygen anions)

Fig. 4. Cubic structure of zirconia as solid oxide electrolyte materials.



○, anions; ●, cations A; ⊙, cations B

Fig. 5. Perovskite ABO<sub>3</sub>-structure.

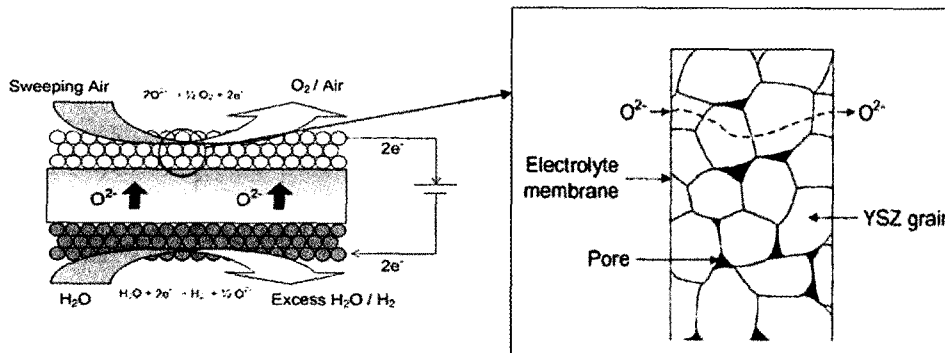


Fig. 6. Operating principles of solid oxide electrolytes.

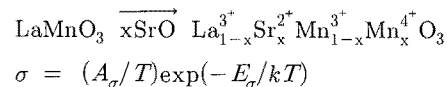
이때 전해질은 Fig. 6에서 보는 것과 같이 치밀하여 가스를 투과시키지 않아야 하며, 전자전도성은 없으나 산소이온 전도성은 높아야 한다. 반면에, 전극은 가스가 잘 확산되어 들어갈 수 있는 다공질이어야 하며 높은 전자전도성을 가지고 있어야 한다[8-10].

### 3.2. 양극(anode)

고온 수증기 전기분해에서 양극은 고온의 산화 분위기에서 조작이 된다. 경제성의 이유로 전기전도성이 좋은 귀금속류 대신 ABO<sub>3</sub> perovskite-type의 구조의 전기전도성과 이온전도성이 좋은 혼합산화물(mixed oxide)을 사용하며, 그 구조는 Fig. 7에 나타내었다. 또한 LSM [(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub>]은 이온전도성이 전기전도성 만큼 우수하여 p-type 혼합전도체(mixed conductor)라고 한다.

Fig. 8은 Sr이 첨가에 따른 LSM의 전기전도성을 나타낸 자료이며, Sr이 20 mol% 첨가 될 때 전기전도성이

가장 우수한 것으로 판단된다. ABO<sub>3</sub> perovskite-type의 LaMnO<sub>3</sub>에서 A-site에 2<sup>+</sup>의 Sr이 치환되면 B-site의 Mn<sup>3+</sup>가 Mn<sup>4+</sup>로 치환되어 다음 식과 같은 전도성이 좋은 p-type의 전도체가 된다.



LSM의 우수한 전기전도성과 산소이온이 산소 분자로 결합 할 수 있는 삼상계면(three phase boundary)과 원활한 이온전도성을 위해 전해질물질인 YSZ를 일부 첨가하여 본 실험에서는 복합체전극(LSM/YSZ)을 구성하여 복합체 양극으로 사용하였다[11,12]. 또한, 복합체 전극을 구성함으로써 전해질과 양극사이의 열팽창률 차이도 감소시키는 효과도 얻을 수 있다.

고온(700~1,000°C)에서는 전극의 분극저항(polarization

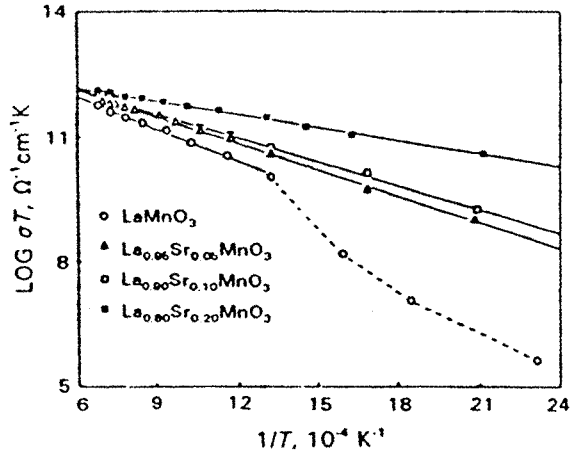


Fig. 7. Electrical conductivity of un-doped and strontium-doped LaMnO<sub>3</sub>.

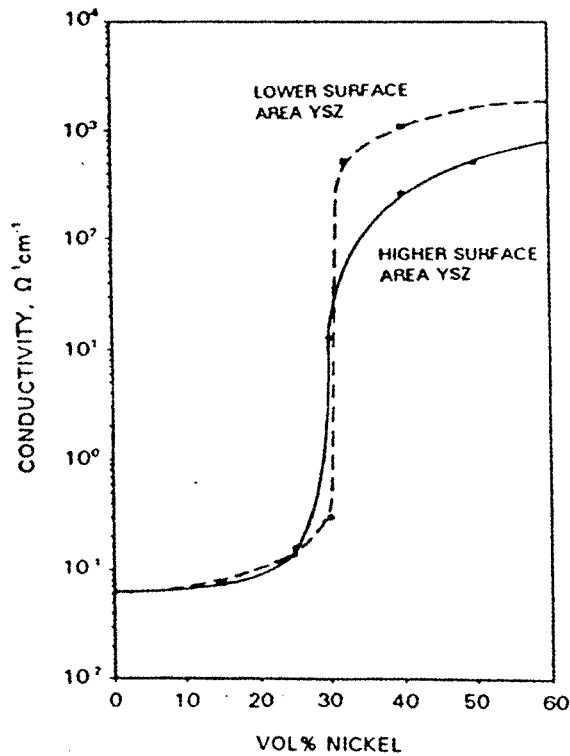


Fig. 8. Conductivity of Ni/YSZ cermet at 1,000°C as a function of nickel content.

resistance)과 ohmic 저항(ohmic resistance)에 크게 영향을 미칠 수 있는 LSM과 전해질 YSZ 사이에 계면반응으로 인한 중간생성물(La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, LZO)이 생성될 수 있다. ABO<sub>3</sub> perovskite-type 중 A-site를 결핍하면 LSM과 YSZ 사이에 생길 수 있는 중간생성물의 생성을 방지할 수 있다.

### 3.3. 음극(cathode)

고온 수증기 전기분해의 음극은 환원 분위기에서 조작되고 고온(700~1,000°C)에서 구동된다. 그러므로 녹는점이 1,000°C가 넘는 Ni과 Co같은 경제적으로 유리한 전이금속들이 음극으로 많이 사용된다. 일반적으로 순수 전이금속은 전기전도성은 우수하나 이온전도성이 상대적으로 낮고, 전기분해가 일어나는 삼상계면이 전극과 전해질의 계면에만 국한되므로 잘 사용되지 않는다. 그래서 전기전도성, 이온전도성, 높은 활성을 위한 삼상계면을 고려하여 세라믹류를 혼합한 cermet 형태로 사용한다[15]. 여기서 세라믹은 전해질물질인 YSZ를 말하며 양극과 마찬가지로 YSZ를 첨가함에 따라 전기분해가 일어나는 삼상계면이 증가하고 전해질과 음극과의 열팽창률의 차이가 감소하게 된다. 또한, YSZ가 첨가되면서 전극의 ohmic 저항과 분극저항이 낮아지는 효과도 볼 수 있다.

음극은 양극과 달리 전기분해가 직접 일어나는 전극이다. 따라서 최적의 삼상계면을 위한 전극의 조성과 기공도(porosity) 및 전극의 두께가 매우 중요하며, 더욱이 원료로 사용하는 스팀의 분압 또한 전기분해에 미치는 중요한 인자 중 하나이다.

Fig. 8은 Ni과 YSZ의 함량에 따른 전기전도성을 나타낸 그림이다. 음극의 복합체전극의 조성에서 Ni이 약 60 vol%일 때 전기전도성이 가장 우수한 것으로 판단되며, Ni 함량이 동일할 때에는 YSZ의 표면적을 줄이는 것이 음극에서 복합체전극의 전기전도성을 높이고 분극저항을 낮게 하는 하나의 방법이다.

## 4. 결론

고온 수전해 공정기술은 수소제조에서 기술적으로 우위에 있으나, 아직은 기초기술연구와 기반요소기술의 연구수준이므로 기술개발의 여지가 많고, 다음과 같은 중요성이 있다.

열에너지뿐만 아니라 화학적 반응에 의해 가능한 기술로서, 패러데이법칙에 따라서 생산량은 흐르는 전류량에 비례하고, 대전류 용량으로 저전압의 직류 전기에너지를 활용하고, 전압을 조정하여 부반응의 발생을 억제할 수 있으며, 산화반응과 환원반응이 각각 별개의 방에서 일어나고 있으므로 고순도의 수소와 산소를 얻을 수 있는 장점이 있다.

고온 수전해 기술의 핵심기술은 분해된 산화물이온

또는 프로톤 이온이 전해질을 통해 신속하게 전달될 수 있는 전해질의 개발이 제1 핵심요건이며, 전류효율에 큰 영향을 미치는 전해질 막과 전극의 접합기술의 확보가 중요한 핵심요소기술이다. 이들 기술이 실증화 되면 고체산화물형 연료전지의 고효율화에도 크게 기여할 수 있다. 미국, 독일, 일본 등에서 추진한 선행 연구에서 이미 에너지효율은 90% 이상으로 가능한 것이 기반 기초연구에서 실증이 되어서 실용화 사업에 필요한 재료의 연구가 다각도로 수행 중에 있다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 사업 “고효율 수소제조·이용·저장 기술개발사업단”의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- H.-S. Choi, H.-S. Son, S.-O. Ryu, and G.-J. Hwang, “Characteristic analysis with the preparation methods of electrolyte membrane for high temperature steam electrolysis (HTSE)”, *J. Chemical Engineering of Japan*, in press.
- 김종원 외 9인, “알기쉬운 수소에너지”, 한국에너지기술연구원 편저 (2005).
- H. Wendt, *Electrochemical Hydrogen Technologies (Electro-chemical Production and Combustion of Hydrogen)*, 1st ed, Elsevier Science Pub. Co., New York, NY (1990).
- T. OHTA, “Solar-hydrogen Energy Systems”, Pergamon Press, pp. 35-58 (1979).
- H. S. Choi, H. S. Son, K. S. Sim, and G. J. Hwang, “The thermal stabilization characteristics of electrolyte membrane in high temperature electrolysis(HTE),” *Trans. of the Korean Hydrogen and new Energy Society*, **16**, 150 (2005).
- 김종원 외 14인, “수소에너지”, Chapter 2, 도서출판 아진 (2004).
- I. Valov, B. Luerssen, E. Mutoro, J. Janek, S. Gunther, A. Barinov, P. Dudin, and L. Gregoratti, “Electrochemically controlled reduction of molecular nitrogen at iridium microelectrodes on zirconia solid electrolyte”, *Material Science, Research Highlights*, **57** (2007).
- T. Kobayashi, K. Abe, Y. Ukyo, and H. Matsumoto, “Study on current efficiency of steam electrolysis using a partial protonic conductor  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ ”, *Solid State Ionics*, **138**, 243 (2001).
- K. Eguchi, T. Hatagishi, and H. Arai, “Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte”, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1245 (1996).
- A. K. Sahu, A. Ghosh, A.K. Suri, P. Sengupta, and K. Bhanumurthy, “Studies on chemical compatibility of lanthanum strontium manganite with yttria-stabilized zirconia”, *Materials Letters*, **58**, 3332 (2004).
- Y. Ji, J. A. Kilner, and M. F. Carolan, “Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilized zirconia (YSZ)- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$  (LSM) composites”, *Solid State Ionics*, **176(9-10)**, 937 (2005).
- A. Barbucci, R. Bozzo, G. Cerisola, and P. Costamagna, “Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy. Analysis of Pt/YSZ and LSM/YSZ electrodes”, *Electrochimica Acta*, **47**, 2183 (2002).
- R. Hino, K. Haga, H. Aita, and K. Sekita, “R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam”, *Nuclear Engineering and Design*, **233**, 363 (2004).