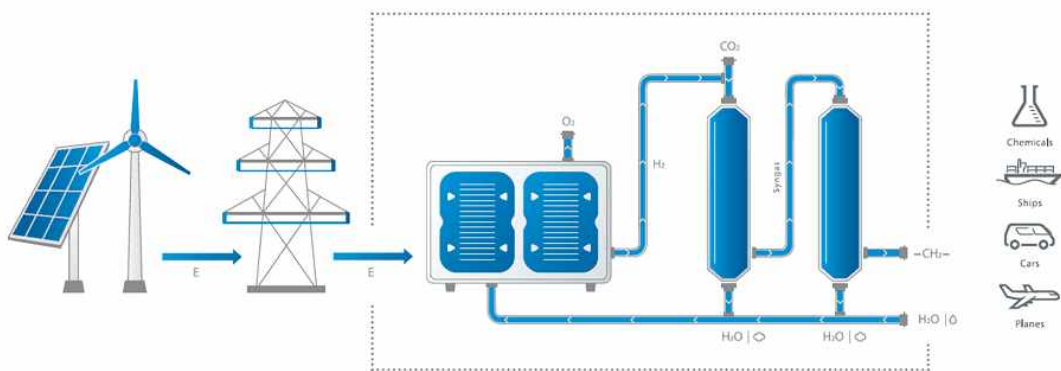


개요

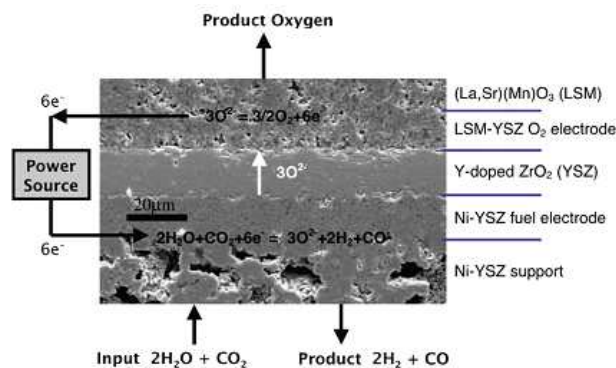
- 기반 고온전기분해에 의한 수소제조는 1980년대부터 개발되어, 최근 녹색에너지 기술개발과 신재생에너지의 연구개발과 더불어 많은 관심을 받아왔음. 현재 상용화에 근접하게 개발되고 있는 시스템은 [그림 1]와 같이 신재생에너지를 이용한 고온 수전해를 통해 수소를 생산하고, 포집된 이산화탄소와 수소를 역수성 가스화 반응을 이용하여 합성가스를 제조하는 공정이 대표적임. 이에 비해 CO₂/H₂O의 고온전해반응에 의한 합성가스 제조 기술은 고체산화물 전해질을 기반으로 하는 것으로서 반응과 분리공정을 효과적으로 결합해 공정을 단순화하며 반응효율을 높이고, 처리량을 대량으로 하여 운전을 효율적으로 하는 특징이 있음. 최근까지 이산화탄소 고온전기분해 기술은 귀금속 전극 중심의 한정된 연구만 진행되어 왔으며, 특히 NASA에서 화성탐사 우주선의 세라믹 산소 발생기 개발 목적을 갖고 최초로 제작되었음.



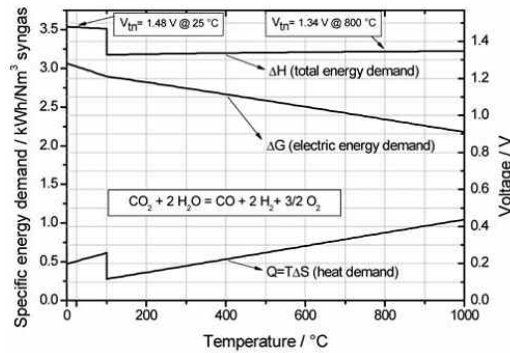
[그림 1] 신재생 에너지 및 수전해 공정을 이용한 수소 및 액체 연료 생산 개념도

- 고체산화물 고온전해반응 시스템 원리는 [그림 2]과 같고, 통상적인 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells: SOFC)시스템과 소재를 사용함. SOFC 연료전지와 마찬가지로 현재까지는 주로 YSZ (Yttria-stabilized zirconia) 기

산소이온 전도성 전해질을 사용하고 있으며, 캐소드(예, Ni/YSZ)와 애노드 (예, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{YSZ}$)로 구성된 층막 구조를 갖음. 이때 캐소드에서 이산화탄소와 물이 전기화학적으로 분해되어 합성가스, 즉 CO 와 H_2 가 발생함. 동시에 전극의 구조적인 특징과 높은 온도, 전극 및 전해질 소재의 화학적 특성으로 인해 화학반응이 발생할 수 있는데, 특히, 중요한 반응으로서 캐소드에서 생성된 수소와 이산화탄소의 반응으로, 역수성 가스화 반응이 발생함. 역수성 가스화 반응은 Ni 촉매 하에서 주로 빠르게 진행하며, 특히 800°C 이상의 고온에서 열역학적으로 자발적 반응임. 종합적으로 보면 CO_2 와 H_2O 의 개별적인 전기화학적 반응에 의한 합성가스 생성보다는 H_2O 고온 수전해 반응에 의해 발생한 H_2 와 CO_2 의 역수성 가스화 반응에 의한 CO 생성의 연속반응으로 합성가스가 생성된다는 메커니즘이 본 연구에서 개발하고자 하는 공정의 주된 반응 메커니즘이라 할 수 있으며, 이에 대해서 많은 연구가 진행되고 있음.

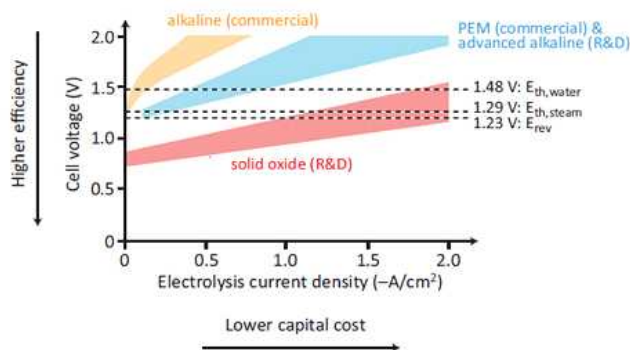


[그림 2] $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 의 고온전해반응에 의한 합성가스 제조 시스템 구조 및 원리



[그림 3] CO₂ 및 H₂O 동시전기분해 반응 열역학적 고찰

CO₂/H₂O 고온전해반응에 의한 합성가스 제조 시스템의 가장 중요한 특징은 고효율이며, 높은 반응속도, 그리고 처리 용량이 높다는 것임. 분해반응을 위한 전체 에너지는 전기에너지와 열에너지로 구성[그림 3]되는데, 시스템 온도가 증가하면 요구되는 전기에너지 요구량(ΔG)이 감소되고, 이에 따라 에너지 소모량도 줄어듦. 이러한 경우는 일반적으로 열에너지 가격이 전기에너지 가격보다 현저히 저렴하고, 경우에 따른 잉여의 열에너지를 활용할 수 있는 기회가 많아진다는 것임. 이와 더불어, [그림 3]에서 엔탈피와 자유에너지 차이로 나타나는 해리에너지가 열에너지로 공급되므로 효율적 열관리가 가능하며, 높은 반응온도에 따른 낮은 내부 저항 및 높은 반응속도도 얻을 수 있음. 또한, [그림 4]에서 나타나는 것과 같이 저온전기분해 시스템에 비해 낮은 overpotential 에서 높은 전류밀도로 합성 가스의 대량생산이 가능하기 때문에 초기 설비투자비용을 저감할 수 있는 장점도 있음.



[그림 4] 수전해 형태에 따른 전형적인 성능 곡선 형태

이론적으로는 합성가스 제조는 물과 이산화탄소의 개별적 전기화학적 분해 반응만으로도 가능하지만 니켈 중심의 캐소드 전극촉매를 사용하면 이산화탄소 환원 반응에 대한 overpotential 이 고온 수전해 반응 overpotential 보다 높게 되는데, 이산화탄소 환원 반응시 소량의 H₂O 나 혹은 H₂ 를 첨가하여 동시 전기 분해 (Co-electrolysis)함으로써 고온 수전해나 그보다 조금 높은 정도의 overpotential 을 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 이산화탄소만 독립적으로 전기화학 분해 반응할 때 발생하게 되는 카본 침적을 현저히 감소시킬 수 있다는 장점도 있음.