

탄소중립과 그린 수소에너지 전환을 위한 PEM 수전해 시스템에서 작동 전압 및 효율의 열역학적 이해

주형국^{1,2*} · 봉성율^{3*} · 박승용^{1,2} · 이창현^{1,2}

¹단국대학교 과학기술대학 에너지공학과

²단국대학교 청정 수소 및 암모니아 혁신연구센터

³공주대학교 화학교육과

(2023년 11월 6일 접수 : 2023년 11월 10일 채택)

Understanding Thermodynamics of Operating Voltage and Efficiency in PEM Water Electrolysis System for Carbon Neutrality and Green Hydrogen Energy Transition

HyungKuk Ju^{1,2*}, Sungyool Bong^{3*}, Seungyoung Park^{1,2}, and Chang Hyun Lee^{1,2}

¹Department of Energy Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, South Korea

²Clean Hydrogen and Ammonia Innovation Research Center, Dankook University, Cheonan 31116, South Korea

³Department of Chemistry Education, Kongju National University, Gongju, Chungcheongnam-do 32588, Republic of Korea

(Received November 6, 2023 : Accepted November 10, 2023)

초 록

태양, 파도, 바람 등 친환경 재생에너지원을 이용한 전력 생산 기술이 성숙함에 따라 재생에너지 전력의 경제성과 규모 측면에서 빠르게 발전하고 있다. 특히, 전기화학적인 방법으로 수소를 생산하는 기술은 이러한 재생에너지와 효율적으로 연계될 수 있는 방법 중 하나로 주목받고 있다. 수전해 기술은 작동 온도에 따라서 저온(100 °C 이하), 중온(300–700 °C), 고온(700 °C 이상) 수전해로 나눌 수 있으며, 에너지 소비량 및 전압 효율 평가는 열역학 법칙에 따라 계산한다. 그러나 수전해 평가에서 열역학적 전압(thermodynamic voltage)과 열중성 전압(thermo-neutral voltage)의 개념이 혼용되어 사용되고 있다. 본 총설에서는 저온 PEM (proton exchange membrane) 수전해 기술을 바탕으로 작동 전압과 효율 평가에 대한 이해를 높이고, 열역학적 전압과 열중성 전압의 차이점을 명확히 하고자 한다.

Abstract : The development of renewable energy technologies, such as solar, wave, and wind power, has led to the diversification of water electrolysis technologies, which can be easily coupled with renewable energy sources in terms of economics and scale. Water electrolysis technologies can be classified into three types based on operating temperature: low-temperature (<100 °C), medium-temperature (300–700 °C), and high-temperature (>700 °C). It can also be classified by the type of electrolyte membrane used in the system. However, the concepts of thermodynamic and thermo-neutral voltages calculations and are very important factors in the evaluation of energy consumption and efficiency of water electrolysis technologies, are often confused. This review aims to contribute to a better understanding of the calculation of oper-

*E-mail: hyungkuk.ju@dankook.ac.kr, bongsy@kongju.ac.kr

ating voltage and efficiency of PEM water electrolysis technologies and to clarify the differences between thermodynamic voltage and thermo-neutral voltage.

Keywords : Water Electrolysis, Energy Consumption, Thermodynamic Voltage, Thermo-neutral Voltage

1. 서 론

수소는 정통적으로 석유화학산업에서 원유 정제공정, 하버-보슈 공정(Haber-Bosch process)에서 암모니아 및 비료 합성 그리고 메탄올, 다이메틸에테르(dimethyl ether; DME), 디젤과 같은 합성연료 제조 등 다양한 분야에서 활용되는 필수적인 물질이다.^{1,2)} 그러나, 탄소 기반의 화석연료 사용의 증가는 필연적으로 대량의 이산화탄소를 지속적으로 내뿜었고 이로 인해 지구온난화, 나아가 지구열대화(global boiling)를 가속화하고 있다. 무탄소 친환경 에너지원으로서의 전환은 현 인류의 중차대한 도전 과제이다. 성공적인 기후변화 대응과 대체 에너지원 확보를 통한 에너지 안보 강화 그리고 친환경 경제 활성화를 위해서 탄소중립(carbon neutrality) 및 에너지 전환은 이러한 과제를 해결하기 위한 핵심 해안이다. 국제재생에너지기구(IRENA)의 최신 보고에 따르면, 지구온난화를 1.5 °C로 제한 혹은 유지하기 위해서는 2030년까지 2022년 수준으로 이산화탄소 배출량을 약 37 Gt (약 6% 축소)으로 감축하고, 연간 1,000 GW의 재생에너지를 도입해야 하며, 2050년까지 에너지 부문에서 순배출제로(net-zero emissions)를 달성해야 한다고 경고하고 있다.³⁾ 재생에너지 발전 및 투자는 코로나19의 영향으로 주춤하였지만, 친환경 에너지 기술의 발전과 각 국가의 정책 결정에 따라 태양광 PV (photovoltaics) 및 풍력 발전 주도에 힘입어 2023년 재생에너지 발전 용량은

107 GW 증가로 예상된다. 이는 역대 최대 규모의 증가량으로 440 GW가 넘을 것으로 예상된다. 이와 같이 세계 전력믹스에서 재생에너지 비중은 최근 십여 년 사이에 급속한 성장을 이루어 2022년 재생에너지 발전 비중은 약 30%에 달하며, 이는 2010년 대비 10% 증가한 괄목할 만한 수치이다.⁴⁾

수전해 공정은 전기화학적으로 물을 분해하여 순수한 수소와 산소를 생산하는 중요한 기술로써 그린 수소 생산과 화석 연료를 대체하는 데 필수적이다. 또한, 재생에너지의 다양한 변동성(계절, 시간, 지역)을 극복하기 위해서는 에너지 저장 해결책이 필요하며, 수소는 재생에너지에서 발생하는 과잉 전력을 저장하는 친환경 에너지 저장물질(energy storage medium)로 활용이 가능하다.^{1,5)} 더 나아가, 다양한 수소 활용 기술이 성숙함에 따라서 수소 연료전지를 통한 친환경 운송수단은 상용화되었으며, 수소터빈 발전과 수소환원제철 등의 유망한 미래기술 적용에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.⁶⁾ 최근에는 재생에너지 발전의 국가적, 지역적 활용성 및 효율성 재고를 통해서 재생에너지원이 풍부한 호주, 칠레, 사우디 국가 등에서 수전해 기술을 통해 수소를 생산하고, 이를 액화수소나 그린 암모니아로 전환하여 친환경 연료를 사용하는 한국 및 일본 등의 국가에서 수소를 무탄소 청정연료로 활용하는 재생에너지 에너지 운반체(energy carrier)로서의 그 역할을 넓혀가고 있다(Fig. 1 참조).^{7,8)} Fig. 2에서와 같이 2016년 미국 에너지부(DOE)와 국립연

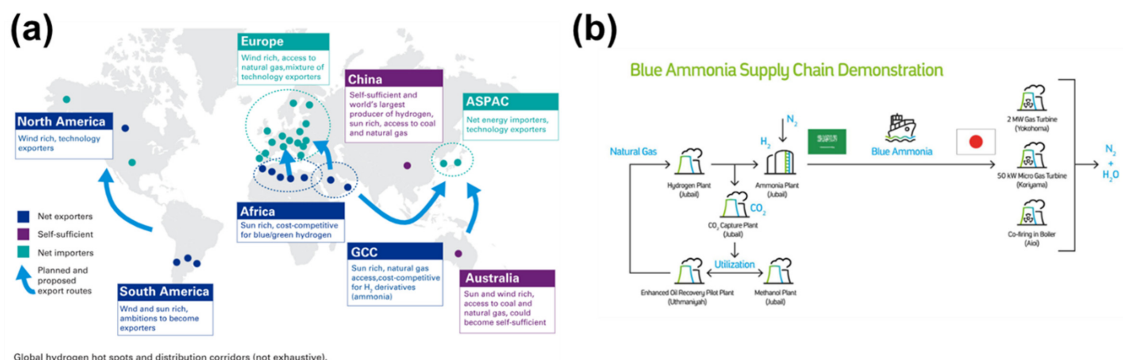


Fig. 1. World hydrogen export and import strategy. (a) Mapping global hydrogen hotspots, as presented by KPMG, highlighting countries with export potential (based on hydrogen industry) and import needs (based on energy consumption industry).¹⁰⁾ (b) Saudi Aramco and Japan blue ammonia supply chain (blue hydrogen production → blue ammonia transportation → hydrogen conversion and/or direct ammonia utilization).¹¹⁾

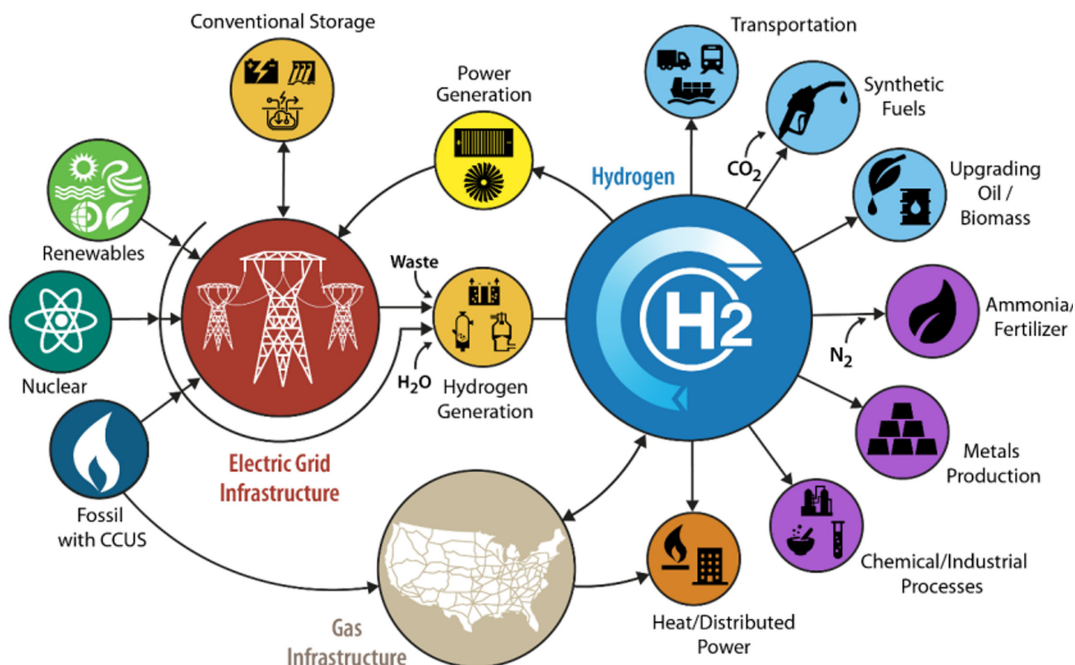


Fig. 2. The U.S. Department of Energy's (DOE) H2@Scale initiative outlines plans to reduce carbon emissions across various sectors by clean hydrogen.⁹⁾



Fig. 3. The first Energy Earthshot, launched 7th June 2021. Hydrogen Shot seeks to reduce the cost of clean hydrogen by 80% to \$1 per 1 kg in 1 decade ("1 1 1").⁹⁾

구소가 시작한 H2@Scale비전 역시 청정 수소를 다양한 전력망을 통해서 생산하고 여러 분야에서 직접 활용 및 재생에너지 저장물질로 사용하는 방안을 제시하고 있다.⁹⁾

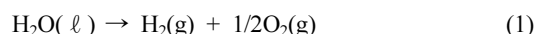
따라서 수전해 공정은 탄소 중립 사회로의 전환을 위한 중요한 역할을 하고 있는 물 전기분해를 통한 수소 생산은 매력적인 선택이나 1 kg의 수소를 생산하는 데 일반적으로 50–55 kWh의 에너지가 필요하다는 것은 수전해 공정이 에너지 집약적인 과정임을 의미한다. 그 예로, 대한민국과 일본에서 산업용 전기 요금이 각각 US\$ 0.1 및 US\$ 0.2으로 가정하면 수전해 공정에서 각각 약 US\$ 5–5.5 와 US\$ 10–11의 비용을 통해서 수소 1 kg을 생산할 수 있다는 것이다.

이는 여전히 높은 가격으로 미국 에너지부(DOE)의 10년 이내 청정수소 생산단가 US\$ 1 kg⁻¹ 달성을 위해서는 수전해 기술은 값싼 재생전력과 연계되어야 하며, 전력 공급가격이 1/5에서 1/10 수준으로 떨어져야 한다(Fig. 3).⁹⁾

수전해 공정은 작동 온도에 따라서 저온(100 °C 이하), 중온(300–700 °C), 고온(700 °C 이상) 수전해로 나눌 수 있다. 일반적으로 저온 수전해 기술은 고분자 전해질막(polymer electrolyte membrane; PEM, 아래 서술할 양이온 교환막도 역시 PEM이라고 혼용하여 사용)을 소재로 사용하며, 중온 및 고온 수전해의 경우에는 고체 산화물막(solid oxide electrolyte membrane; SOEM 혹은 solid ceramic membrane) 소재를 활용한다. 그러므로, 수전해 기술은 전기분해 셀에 사용되는 전해질막 종류와 그에 따른 이온 교환 목적에 의해서 아래와 같이 세분화가 가능하다: 1) 다공성 분리막(porous diaphragm) 기반의 알칼라인 전해조(alkaline electrolysis cell)-1세대 수전해 기술이라고 함, 2) 고분자 전해질 기반의 양이온 교환막을 이용한 PEM 수전해(proton exchange membrane electrolysis cell)와 3) 음이온 교환막을 이용한 AEM 수전해(anion exchange membrane electrolysis cell), 4) 고체 산화물 전해질(세라믹) 기반의 프로톤 전도성막

을 이용한 PCEC (protonic ceramic electrolysis cell), 5) 산소이온 전도성막을 이용한 SOEC (solid oxide electrolysis cell).¹²⁻¹⁴⁾

수전해 기술에서 전체 반응식은 1 mol의 물 분자를 전기화학적으로 분해하여 1 mol의 수소와 0.5 mol의 산소 분자를 생성하며 아래와 같이 나타낼 수 있다.



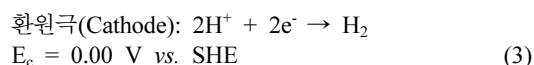
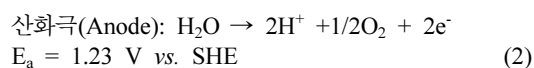
그러나 위에서 기술한 수전해 세분화에서 설명하였듯이 사용되는 전해질막 종류에 따른 작동온도와 압력에 따라서 이론적 작동 전압의 차이가 발생하며, 이는 소비된 에너지(전력) 및 에너지 효율의 차이를 보이기 때문에 연구실에서 사용하는 정의와 산업 부문에서 사용하는 정의와 차이를 야기한다. 또한 학문적 연구에서는 온도와 압력 일정한 조건에서 물의 분해 효율에 중점을 두고 있으나, 산업계에서는 전기 에너지 소비와 함께 수전해 중에 생성되는 수소와 산소 기체의 에너지를 고려하여 공정 효율을 평가해야 한다.¹⁵⁾ 이러한 차이는 열역학적 계산을 기반한 열역학적 전압 혹은 이론적 전압(thermodynamic voltage, 깁스 자유 에너지 ΔG 를 통해서 계산)과 열중성 전압(thermo-neutral voltage, 엔탈피 ΔH 를 통해서 계산)에 대한 개념이 혼용되어 사용되고 있는 것이 첫 번째 문제라고 생각된다. 실제로 전기화학적으로 물을 분해하여 총괄 에너지 사용량 및 효율을 평가하기 위해서는 소모되는 전기 에너지뿐만 아니라 작동온도에 따른 열 기여와 시스템 구성시에 감안해야 하는 손실 정도를 반드시 고려해야 한다. 따라서 본 총설에서는 저온 PEM의 작동을 기반으로 열역학적 전압과 열중성 전압의 차이를 설명하고, 에너지 소비량 및 전압 효율 계산을 통해서 수전해 시스템의 평가를 명확히 하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 전기화학적 물 분해 기본 원리

산성분위기에서 일반적으로 작동하는 PEM막 기반 물 전기화학분해셀(수전해셀)은 산화극(anode)에 주입된 물이 산소발생반응(oxygen evolution reaction; OER)을 통해서 수소 양이온(proton, H^+) 생성하고 동시에 산소 기체를 발생시킨다. 생성된 수소 양이온은 고체 고분자 전해질막을 통해서 환원극(cathode)으로 이동하며, 수소발생반응(hydrogen evolution reaction; HER)에 의해 최종적으로 수소를 생산한다. 참고로 PEM 전해질은 고체 고분자 재료인 과불소계 술폰산(Perfluorinated sulfonic acid; PFSA)을 기반으로 구

성되며, 널리 사용되는 PFSA막 중 하나는 현재 저온 연료전지 및 PEM 수전해에 활용되는 듀폰(DuPont)사에서 상표로 등록된 나피온(Nafion)막이다. 높은 프로톤(H^+) 전도성을 가지는 PEM 고분자막은 전기삼투력 혹은 전기삼투전인(electro-osmotic drag; EOD)과 vehicular 혹은 Grotthuss 메커니즘 원리에 의해서 산화극 \rightarrow 고분자전해질막 \rightarrow 환원극으로 이동한다. 산화극에서 생성된 프로톤은 물 분자와 함께 이송되며, H_3O^+ , H_5O_2^+ 혹은 H_9O_4^+ 와 같은 동적인 형태를 취하고, 물 분자간의 호핑(hopping)을 통해서 확산된다고 알려져 있다.¹⁶⁾ PEM막 기반 물 분해 시에 각 전극에서 일어나는 전기화학 반응은 다음과 같다.



여기서 SHE는 표준수소전극(standard hydrogen electrode; SHE)으로 산화 및 환원 전위를 측정하는 기준전극을 의미하며, 실험표준조건(standard ambient temperature and pressure; SATP, 25 °C, 1 atm)에서 백금전극을 사용하여 수소 이온과 전자를 주고받는 과정에서 전위를 0 V로 설정한 것이다. 위 식(2)와 (3)에 의해서 전체 반응은 식(1)로 다시 나타낼 수 있으며, 우리가 기본적으로 아는 수전해의 셀 이론전압인 1.23 V를 얻을 수 있다.

$$E_{\text{rev}}^0 = E_a - E_c = 1.23 \text{ V} \quad (4)$$

열역학적으로 화학반응을 통해 얻을 수 있는 최대 에너지는 전체 반응의 깁스자유에너지(Gibbs free energy, ΔG)변화에 의해서 결정되며, 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

물 전기분해 전체반응 식(1)의 엔탈피(ΔH) 변화, 엔트로피(S) 변화 및 깁스자유에너지 변화 값은 SATP (25 °C, 1 atm) 조건하에서 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= +285.8 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S^0 &= +163.1 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta G^0 &= +237.2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

위 열역학적 정보로부터 물 전기분해 반응은 총

1.5 몰(수소 1 몰과 산소 0.5 몰)의 기체 생산물로 인해서 유리한 엔트로피 변화의 기여가 있음에도 불구하고, 엔탈피 변화는 매우 높은 양의 값을 가지는 열을 흡수하는 흡열반응(endothermic)이며, 결과적으로 깁스자유에너지 변화 역시 양수 값을 나타낸다. 이는 수전해 반응은 외부의 에너지(전기 공급)를 통해서만 반응이 가능한 비자발반응(non-spontaneous)이 되는 것을 알 수 있다. 전기화학적 물 분해 반응이 셀에서 일어날 때 깁스자유에너지 변화와 이론적 표준가역전압(reversible voltage)인 E_{rev}^0 는 아래와 같은 관계를 갖는다.

$$E_{\text{rev}}^0 = \Delta G/nF = 1.229 \text{ V} \approx 1.23 \text{ V} \quad (7)$$

여기서 n 은 물 분해 반응에 참여하는 전자의 수($n = 2$)이며, F 는 Faraday 상수로 약 $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ 이다. 우리는 실험적으로 산화 및 환원전극의 반쪽 반응으로 식(4)와 열역학적 정보인 식(7)로부터 수전해의 이론적 표준 가역전압이 약 1.23 V라는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 이론적 표준 가역전압이 실제 수전해 구동 시작 전압이 아니며, 개방회로전압(open circuit voltages; OCV)이 역시 아닌 것을 알아야 한다.

Fig. 4은 수전해 반응에서 온도에 따른 열역학 에너지 변화를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 100 °C 미만에서 작동하는 저온 수전해와 중·고온 수전해(100 °C 이상)의 경우, 물 상변화점(액체 물이 수증기로 기화)인 100 °C 구간 이외는 수전해 시스템의 총 에너지 요구량인 엔탈피(ΔH) 변화는 온도에 따라 거의 변화가 없음을 보인다. 하지만 시스템 반응에 필요한 전기 에너지 투입을 의미하는 ΔG 는 온도가 증가

함에 따라서 큰 감소를 나타내며, 엔트로피(S)와 온도 변화의 곱인 $T\Delta S$ 는 시스템 반응에 필요한 열 에너지 투입을 의미하며, 온도가 증가함에 따라 증가한다. 예를 들어 고온 수전해 방식인 SOEC의 경우 전기 에너지 입력량(ΔG)이 크게 감소하게 됨을 의미하며, 이는 외부의 열에너지 입력(발전소 및 산업 폐열)으로 반응에 필요한 에너지를 공급받기 때문이다. 즉, 추가적으로 비자발 반응인 수전해 반응에 열에너지가 필요하다는 것을 시사한다. 이로 인해 고온 수전해의 경우 저온 PEM 혹은 AEM 수전해 방식(총 에너지의 15%는 열 에너지에서 85%는 전기 에너지에서 필요)과 비교하여 전체 전기 에너지 효율(전기 에너지 측면만 보면 더 적은 에너지 요구, 1000 °C일 경우 총 에너지에서 30% 이상은 열 에너지에서 충당 가능)은 증가하는 것을 알 수 있다.^{5,17)}

2.2 열역학적 전압(thermodynamic voltage)과 열중성 전압(thermo-neutral voltage)

수전해에서 표준가역전압인 E_{rev}^0 는 열역학적 전압이라고 표현이 가능하며 전기 에너지 입력을 통한 물 분해에 있어서 이론적인 최소 요구 전압이다. 그러나 실제로 주변 외부 환경으로부터 열 에너지($T\Delta S$)가 공급되지 않는다면, 흡열반응인 수전해 시스템은 서서히 냉각되고 공정은 중지될 것이다. 즉, 실제 수전해 작동에 있어서 E_{rev}^0 값 보다 훨씬 높은 전압 인가가 필요하다는 것을 의미한다. 여기서 필요한 개념이 엔탈피(ΔH) 변화를 기반으로 하는 열중성 전압(E_{the}^0)이다. 물 분해 반응에서 다음과 같이 표현이 가능하며, 열중성 전압은 수전해 셀과 외부 환경 간의 열교환을 고려하지 않는다.

$$E_{\text{the}}^0 = \Delta H/nF = 1.481 \text{ V} \approx 1.48 \text{ V} \quad (8)$$

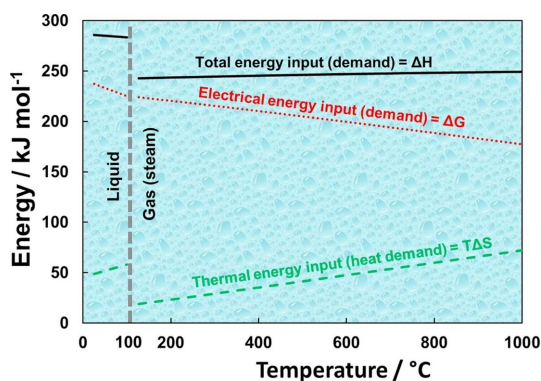


Fig. 4. The thermodynamic energy values of water electrolysis as a function of temperature at atmospheric pressure: total energy (ΔH), electrical (ΔG) and thermal ($T\Delta S$) demands. Figure reproduced with permission from Ref [5].

Fig. 5는 실제 저온 수전해 셀을 구동하기 위해서 온도에 따른 최소 작동전압을 잘 표현하고 있다. 우선 앞선 2.1절에서 설명하였듯이 표준가역전압(E_{rev}^0)보다 낮은 인가 전압 영역에서는 수소를 발생시킬 수 없다. 우리가 실제 저온 수전해 셀 시스템을 구성하고 작동하기 위해서는 항상 열중성 전압(E_{the}^0)보다 높은 수준의 전력을 공급해야 한다. 참고로 실제 저온 수전해 구동 시 원활한 전류밀도(1 A cm^{-2} 이상)를 얻기 위해서 대부분 열중성 전압(E_{the}^0)보다 0.4~0.8 V @25 °C 높은 과전압을 인가하게 되며 이에 따라서 수전해 셀은 약간의 열을 발생하게 되는 것이다. Fig. 5에서 온도에 따른 열중성 전압(E_{the}^0)보다 높은 수준의 전기 인가인 초록색 영역은 발열반응(exothermic)이 된다. 또한, 상온 실험 시 수전해 셀의 OCV 혹은

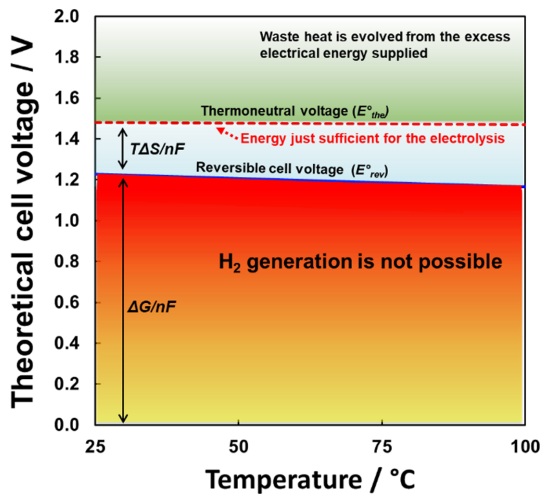
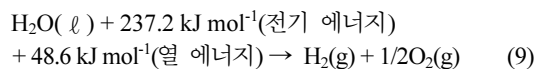


Fig. 5. Thermodynamic voltage and thermo-neutral voltage of water electrolysis as a function of temperature at atmospheric pressure. Figure reproduced with permission from Ref [5].

작동 전압이 1.48 V보다 낮게 유지된다면 다음 사항을 고려해 봐야 한다: 1) 실험 주변 온도와 압력이 SATP(25 °C, 1 기압)에 적합하지 않은 조건, 2) 산화극(anode)에 수증기 유입 혹은 물 이외의 다른 물질(유기물, 알코올 등)의 유입, 3) 환원극(cathode)에 산소 및 공기 유입에 의한 혼성전위(mixed potential) 발생, 4) 전해질막 손상에 의한 단락(short circuit)에 따른 산화극과 환원극 통전. 참고로 수전해는 연료전지 시스템의 정반대 반응이며, 식(5)와 식(6)으로부터 전체 반응인 식(1) 다음과 같이 좀 더 정확하게 표현할 수 있다.



2.3. 에너지 소비량 및 전압 효율 계산

수전해셀에서 전력 소비는 인가된 셀 전압과 인가된 시간 동안 흐른 전류량에 의해서 계산될 수 있다. 또한, 수전해셀에서 단락이나 기타 부반응이 없다면, 모든 전류가 수소 생산에 사용되기 때문에 수소생산 전류효율(Faraday efficiency)은 100%에 근접한 수치를 나타낸다. 전력 소비량은 수소 1 m³ 당 혹은 1 kg 당 사용된 전력인 kWh Nm⁻³ 혹은 kWh kg⁻¹으로 나타내며, 온도와 압력 조건에 따라서 부피는 계속 변하기 때문에 주의해야 한다. 패러데이 법칙에 의해서 전력 소비량은 SATP (25 °C, 1 atm) 조건에서 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \text{전력 소비량}(\text{kWh m}^{-3}) &= V_{\text{cell}} \times (nF/3600) \times (1/24.47) \\ &= 2.1905 \times V_{\text{cell}} \approx 2.19 \times V_{\text{cell}} \end{aligned} \quad (10)$$

여기서 V_{cell} 은 수전해의 실제 인가하고 있는 작동 전압이며, SATP 조건에서 이상 기체의 1 mol 부피는 24.47 L mol⁻¹로 간주하였다. 따라서 앞선 2.2절의 열중성 전압(E_{th}^0)값으로 최소 전력 소비량을 계산하면 3.24 kWh m⁻³ (39.54 kWh kg⁻¹, 142 MJ kg⁻¹)을 얻을 수 있다. 그러나, 수전해셀 구성이후 다양한 내부 저항 요소(전극계면, 멤브레인 저항 등)와 실제 우리가 얻고자 하는 수소 생산 속도(1 A cm⁻² 이상) 및 일정 크기 이상의 전극 면적을 고려하면 30% 이상의 과전압 요구되기 때문에 대부분 문헌에서 스택의 경우 4.2~5.5 kWh m⁻³ (51~67 kWh kg⁻¹)로 고려하며, 시스템의 경우 6 kWh m⁻³ 이상으로 판단하고 있다.¹⁸⁾

수전해 시스템의 효율은 생성된 수소의 열량을 인가된 전기 에너지 소모량으로 간단하게 계산할 수 있으며, 아래와 같이 나타낼 수 있다.¹⁹⁾

$$\begin{aligned} \text{전력효율(HHV)} &= \text{생산된 수소의 HHV} / \text{사용된 전기 에너지} \times 100 \\ &= 285.8 \text{ kJ mol}^{-1} / 237.2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 120.48\% \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{전력효율(LHV)} &= \text{생산된 수소의 LHV} / \text{사용된 전기 에너지} \times 100 \\ &= 241.8 \text{ kJ mol}^{-1} / 228.6 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 105.77\% \end{aligned} \quad (12)$$

여기서 HHV는 고위발열량(higher heating value)을 LHV는 저위발열량(lower heating value)을 의미하며, 저온 시스템의 경우 물을 사용하기 때문에 수소의 HHV값을 고온 시스템의 경우 수소의 LHV값을 이용한다. 위 식(11)과 식(12)의 전력효율 결과 값은 100% 초과하는 상식에 맞지 않는 결과를 보여준다. 이는 앞선 내용들에서 설명하였듯이 전기화학적 물 분해에 있어서 전기 에너지 뿐만 아니라 시스템에 투입된 열 에너지도 고려해야 하기 때문이다. 실제 수전해 시스템에서는 위 식(11)과 식(12)를 사용하더라도 전력 효율은 100% 미만으로 계산되기 때문에 문제가 없어 보일 수 있으나 단일셀이나 멀티 스택의 효율을 계산할 때는 위와 같은 문제점을 초래할 수 있다. 따라서, 열 에너지로 공급되는 48.6 kJ mol⁻¹값을 포함하여 사용된 전기 에너지를 고려해야 한다. 우리는 2.2절에서 알아본 열중성 전압(E_{th}^0)인 1.48 V를 저온 수전해에서 물을 분

해하는데 필요한 전압의 시작점으로 고려하면 셀 또는 스택의 전압 효율(voltage efficiency)은 아래와 같이 계산할 수 있다(HHV 기준, SATP 조건).

$$\text{전압 효율(\%)} = \frac{\text{열중성 전압}(E_{\text{the}}^0) / \text{실제 셀 작동 전압(V)} \times 100 \quad (13)$$

또한, 실제 수전해셀 작동 및 효율 계산에 있어서 일정 수준 이상의 전류 밀도(매우 낮은 전류 밀도에서는 100%에 근접한 효율이 가능), 실제 셀 작동 온도와 압력, 셀 스택과 바이폴라 플레이트(bipolar plate) 구성을 고려해야 정확한 전압 효율 계산이 가능하다.^{19,20} 전형적인 PEM 수전해에서 효율은 약 70% 정도(1 A cm^{-2} , 온도 = 90°C , 압력 = 1 bar)로 알려져 있다.¹⁷

3. 결 론

수전해 시스템의 작동 전압과 효율을 평가하기 위해서는 열역학적 전압(thermodynamic voltage)과 열중성 전압(thermo-neutral voltage)의 차이점을 이해하는 것이 중요하다. 열역학적 전압은 깁스자유에너지 변화(ΔG)를 기반으로 하는 이론적 최소 요구 전압이며, 열중성 전압은 엔탈피 변화(ΔH)를 기반으로 하는 외부 환경으로부터의 열에너지 입력을 고려하지 않은 전압이다. 실제 저온 수전해 셀을 구동하기 위해서는 열중성 전압보다 높은 수준의 전력을 공급해야 하며, 이는 셀 내부에서 발생하는 열 손실과 전극 반응에 필요한 에너지 손실 등을 고려한 결과이다. 따라서 수전해 시스템의 효율을 평가하기 위해서는 전기 에너지 소비량뿐만 아니라 열 에너지 소비량도 함께 고려해야 한다. 본 총설은 저온 PEM 수전해를 기반으로 열역학적 전압과 열중성 전압의 차이점을 설명하고, 에너지 소비량 및 전압 효율 계산을 통해서 수전해 시스템의 평가를 명확히 하고자 하였다. 앞으로 수전해 기술의 발전과 함께 다양한 전해질막과 작동 조건에 따른 열역학적 전압과 열중성 전압의 차이를 이해하는 것이 수전해 시스템의 효율 향상과 상용화 측면에서 중요하다고 할 수 있다.

Acknowledgement

This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government (MOTIE) (RS-2023-00241035, 1415188062, Clean Hydrogen and Ammonia Innovation Research Center).

참고문헌

1. S. Giddey, S. P. S. Badwal, and H. Ju, Polymer electrolyte membrane technologies integrated with renewable energy for hydrogen production, in: *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, pp. 235–259, Elsevier (2019).
2. H. Ju, D. H. Seo, S. Chung, X. Mao, B.-S. An, M. Musameh, T. R. Gengenbach, H. Shon, A. Du, A. Bendavid, K. Ostrikov, H. C. Yoon, J. Lee, and S. Giddey, Green ammonia synthesis using $\text{CeO}_2/\text{RuO}_2$ nanolayers on vertical graphene catalyst via electrochemical route in alkaline electrolyte, *Nanoscale*, **14**(4), 1395–1408 (2022).
3. IRENA, *World Energy Transitions Outlook 2023*, <https://www.irena.org/Digital-Report/World-Energy-Transitions-Outlook-2023> (accessed October 6, 2023).
4. Enerdata, *세계 에너지 소비 통계*, <https://yearbook.enerdata.co.kr/total-energy/world-consumption-statistics.html> (accessed October 6, 2023).
5. H. Ju, S. Badwal, and S. Giddey, A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production, *Appl. Energy*, **231**, 502–533 (2018).
6. W. Choi and S. Kang, Greenhouse gas reduction and economic cost of technologies using green hydrogen in the steel industry, *J. Environ. Manag.*, **335**, 117569 (2023).
7. IRENA&ACE, *Renewable Energy Outlook for ASEAN: a REmap Analysis*, International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi and ASEAN Centre for Energy (ACE), Jakarta (2016), <http://www.irena.org/menu/index.aspx?mnu=Subcat&PriMenuID=36&CatID=141&SubcatID=3751> (accessed October 6, 2023).
8. T. D. Rapson, C. M. Gregg, R. S. Allen, H. Ju, C. M. Doherty, X. Mulet, S. Giddey, and C. C. Wood, Insights into nitrogenase bioelectrocatalysis for green ammonia production, *ChemSusChem*, **13**(18), 4856–4865 (2020).
9. U.S. National Clean Hydrogen Strategy and Roadmap, <https://www.hydrogen.energy.gov/library/roadmaps-vision/clean-hydrogen-strategy-roadmap> (accessed October 23, 2023).
10. KPMG, *Geographic hydrogen hotspots*, <https://kpmg.com/xx/en/home/insights/2021/01/geographic-hydrogen-hotspots.html> (accessed October 23, 2023).
11. Aramco, *How can we deliver one of the fuels of the future?*, https://www.aramco.com/en/campaigns/powered-by-how/blue-hydrogen?gclid=CjwKCAjwkNOpBhBEEiwAb3MvvYbiNiREt1TBOauPv3TsBavxIG6znFSKCftJEFXRDrRy8Ami_21-LhoC878QAvD_BwE (accessed October 23, 2023).
12. 이재훈, 조원철, 김창희, 수전해용 분리막 연구 동향 및 전망, *공업화학전망*, **24**(4), 1–21 (2021).
13. J. Kim and K. Lee, Research trend in electrocatalysts for anion exchange membrane water electrolysis, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **25**(2), 69–80 (2022).

14. 김혜성, 송락현, 박석주, 이승복, 홍종은, 조동우, 임택형, 프로톤 전도성 세라믹 기반 고온 수전해 기술 개요, *New & Information for Chemical Engineers*, **39(4)**, 378 (2021).
15. C. Lamy and P. Millet, A critical review on the definitions used to calculate the energy efficiency coefficients of water electrolysis cells working under near ambient temperature conditions, *J. Power Sources*, **447**, 227350 (2020).
16. A. Rahbari, R. Hartkamp, O. A. Moulto, A. Bos, L. J. P. van den Broeke, M. Ramdin, D. Dubbeldam, A. V. Lyulin, and T. J. H. Vlugt, Electro-osmotic drag and thermodynamic properties of water in hydrated nafion membranes from molecular dynamics, *J. Phys. Chem. C*, **126(18)**, 8121–8133 (2022).
17. P. Millet, Fundamentals of water electrolysis, in: A. Godula-Jopek (ed.), *Hydrogen Production*, pp. 33–62, John Wiley & Sons, Ltd (2015).
18. S. P. S. Badwal, S. Giddey, and C. Munnings, Hydrogen production via solid electrolytic routes, *WENE*, **2(5)**, 473–487 (2013).
19. K. W. Harrison, R. Remick, A. Hoskin, and G. D. Martin, *Hydrogen Production: Fundamentals and Case Study Summaries; Preprint*, National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, United States (2010), <https://www.osti.gov/biblio/971440> (accessed October 19, 2023).
20. P. Lettenmeier, *Voltage Efficiency - White paper*, Siemens Energy Global GmbH & Co. KG, Germany (2021).