

단 신

박막을 형성한 원통형 덩어리 모델의 다공성 기체확산 전극 유효성인자

노제승 · 홍성안* · 서성섭†

홍익대학교 공과대학 화학공학과

*한국과학기술연구원 화공연구부

(1995년 5월 12일 접수, 1996년 3월 30일 채택)

Effectiveness Factor for Porous Gas Diffusion Electrode of Cylindrical Agglomerate Model with Thin Film

Je-Seung Roh, Seong-Ahn Hong* and Sung-Sup Suh†

Department of Chemical Engineering, Hongik University

*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

(Received 12 May 1995; accepted 30 March 1996)

요 약

다공성 기체확산 전극을 전해질용액의 얇은 박막으로 덮여있는 원통형덩어리 모델로 가정하고 유효성인자를 조사하였다. 반응속도상수, 확산계수, 전도도, 덩어리크기, 전극의 두께, 온도 등의 여러 시스템변수들이 네 개의 무차원파라미터로 나타내어졌다. 덩어리의 크기를 반경의 절반으로 정의했을 때 평판덩어리 모델일 때보다 유효성인자가 약간 크게 나타났지만 시스템변수들의 영향은 비슷하게 나타났다. 전해질 박막두께와 덩어리크기의 비가 0.01 이하가 되면 박막에 의한 영향이 대단히 작게 나타났다. 전극의 성능을 최적으로 하는 전극의 두께는 덩어리의 형태에 무관한 것으로 보여졌다.

Abstract—The porous gas diffusion electrode was described by cylindrical agglomerate model with electrolyte thin film to investigate the effectiveness factor. System variables such as reaction rate constant, diffusion coefficients, conductivity, agglomerate size, electrode thickness and temperature were combined into four dimensionless parameters. The effectiveness factor was slightly larger than that for slab agglomerate model. However, the effects of the system variables on the effectiveness factor were similar. The effect of electrolyte thin film was very small where the ratio of the thin film thickness to the agglomerate size was less than 0.01. The electrode thickness for the optimum electrode performance was independent of the agglomerate shape.

Key words: Effectiveness Factor, Electrode, Agglomerate Model, Gas Diffusion, Heterogeneous Reaction

1. 서 론

고체상인 전극물질과 액상인 전해질용액 및 기상의 성분들 사이에 접촉이 잘 일어나게 하기 위해서 다공성 전극이 많이 사용된다. 반응표면적을 넓히고 물질전달저항을 적게 함으로써 전극의 단위부피당 반응속도가 높은 효율적인 전극이 될 수 있다. 삼상이 접촉하면서 반응이 일어나는 다공성전극의 모델 중에서 덩어리모델(agglomerate model)이 전극의 특성을 나타내는데 널리 쓰이고 있다[1-5].

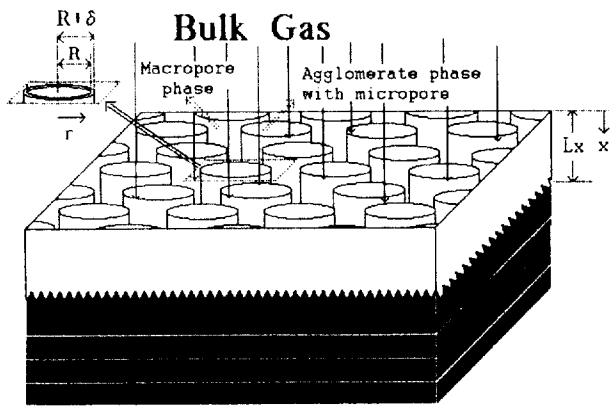
일반적인 고체촉매 화학반응에서 흔히 사용되는 유효성인자의 개념이 전기화학반응이 일어나는 다공성 고체전극에서는 실제로 생성되는 전류와 확산이나 옴의 저항이 없는 경우에 생성되는 전류의 비로 나타내어진다. El-Anadoul이 Ateya[6]는 반응물과 생성물이 한 쪽 방향으로만 이동하는 1차원적 구조를 갖는 평판형태 전극에서 기공안이 전해질로 채워져 있는 경우의 단순기공모델을 대상으로

하였다. 서 등[7]은 미소기공을 갖는 평판형태의 덩어리들 사이에 거대기공이 존재하며 덩어리의 표면은 건조되어 있고 덩어리의 내부에는 전해질로 함침되어 있다고 보는 덩어리모델을 사용하여 유효성인자를 조사하였다.

본 연구에서는 전극의 구조를 좀더 사실적으로 나타내기 위해서 미소기공을 갖는 덩어리를 원통형으로 표현해 주었다. 또한 덩어리의 성질, 전해질의 성질, 거대기공의 크기에 따라서 덩어리표면이 전해질로 덮히기도 하므로 이러한 현상까지 일반적으로 포함시켜주는 모델로 확장하여 유효성인자를 살펴보았다.

2. 이 론

전극의 모양이 Fig. 1에 보여진다. 전극의 모델링을 위하여 다음과 같은 가정을 하였으며 이러한 가정들은 다공성 기체확산 전극의 연구[3-5]에서 일반적으로 널리 사용되고 있는 것이다. 전극을 이루는



Bulk Electrolyte

Fig. 1. Schematic representation of gas diffusion electrode of cylindrical agglomerate with electrolyte thin film.

덩어리들을 원통형으로 간주했을 때 반경은 R 이고 덩어리 표면에는 δ 두께로 전해질이 덮혀 있으며 전해질 박막의 두께는 전극 내에서 일정하다고 가정하였다. 전극의 두께, 즉 원통덩어리의 길이는 L_x 이며 R 보다 훨씬 길다. 전극의 상부로 들어오는 반응기체가 거대기공 안으로 들어오다가 덩어리 표면을 덮고 있는 전해질에 녹는다. 녹아 든 분자는 전해질박막을 통과한 후 덩어리 안의 미소기공 안으로 확산되어 들어간다. 따라서 반경방향인 r 방향으로 반응물질의 농도구배가 생긴다. 촉매 덩어리 내부의 미소기공을 채우고 있는 전해질 속에서 반응이 일어나면서 전자는 원통길이방향으로 이동하게 된다. 따라서 전위구배가 원통길이방향인 x 방향으로 생긴다. R 이 L_x 보다 훨씬 작으므로 r 방향의 전위변화는 상대적으로 무시된다. 전해질박막을 통과할 때의 물질전달저항과 미소기공 안에서의 확산저항을 동시에 고려해 주며 거대기공 내의 확산은 상대적으로 충분히 빠르기 때문에 무시해 준다. 전극 내의 온도변화도 무시하였다. 기본적인 반응식과 용어들은 서 등[7]의 연구내용과 일치시키도록 하며 얻어진 연구결과를 비교해 본다.

전극에서 일어나는 전기화학반응식은 일반적으로 다음과 같이 쓰여진다.



본 연구에서는 Tafel 관계식으로 표현되는 경우를 대상으로 하였으며 반응속도식과 반응속도상수는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{i}{nF} = k' C \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{R_e T} \right] \quad (2)$$

$$k = k' A_s R \quad (3)$$

여기서 α 는 transfer coefficient이다. 덩어리표면에서의 반응물농도는 C_s 이며, 표면을 덮고 있는 박막이 거대기공 안 기체에 노출된 부분에서 반응물이 전해질에 녹은 후의 평형 농도가 C_b 로 표시된다면 박막 안에서의 물질수지식과 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{D_f}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) &= 0 \\ \text{at } r=R, \quad C &= C_s \\ \text{at } r=R+\delta, C &= C_b \end{aligned} \quad (4)$$

한편 덩어리 안에서의 물질수지식과 경계조건은,

$$\begin{aligned} \frac{D_a}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) &= \frac{i}{nF} A_s \\ \text{at } r=0, \quad \frac{dC}{dr} &= 0 \\ \text{at } r=R, \quad \frac{D_f(C_b - C_s)}{R \ln \left(\frac{R+\delta}{R} \right)} &= D_a \frac{dC}{dr} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 D_f 와 D_a 는 각각 박막과 덩어리 내의 확산계수이다. 실제 전류밀도 j 에 대한 수지식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dj}{dx} = \frac{2A_s}{R^2} \int_0^R i r dr \quad (6)$$

이온의 흐름을 옴의 법칙에 의해서 표현하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} j &= \kappa \frac{d\eta}{dx} \\ \text{at } x=0, \quad \frac{d\eta}{dx} &= 0 \\ \text{at } x=L_x, \quad j &= j_{total} \end{aligned} \quad (7)$$

무차원변수들은 다음과 같이 정의한다.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\alpha n F \eta}{R_e T}, \quad J = j/j_0 \\ X &= x/L_x, \quad \zeta = r/R \\ \Delta &= \ln \left(\frac{R+\delta}{R} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

식 (2)-(7)까지를 식 (8)에서 정의된 무차원변수들로 바꾸어서 풀면 다음의 결과가 유도된다.

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \mu}{dX^2} &= \beta \gamma e^\mu \frac{I_1(\sqrt{2\lambda} e^{\mu/2})}{(\sqrt{2\lambda} e^{\mu/2}) I_0(\sqrt{2\lambda} e^{\mu/2}) + \left(\frac{2\lambda^2 e^\mu}{v} \right) I_1(\sqrt{2\lambda} e^{\mu/2})} \\ \text{at } X=0, \quad \frac{d\mu}{dX} &= 0 \\ \text{at } X=1, \quad J_{total} &= \frac{1}{\beta \gamma} \frac{d\mu}{dX} \end{aligned} \quad (9)$$

여기서 사용된 무차원파라미터들은 다음과 같이 정의된다.

$$\begin{aligned} \lambda &= \sqrt{\frac{ka}{D_a}}, \quad \beta \equiv \frac{\alpha(nF)^2 ka C_b}{\kappa R_e T} \\ \gamma &= L_x/a, \quad v \equiv \frac{D_f}{D_a \Delta} \end{aligned} \quad (10)$$

덩어리의 크기를 나타내는 a 는 아래와 같이 정의된다.

$$\begin{aligned} a &= \frac{\text{덩어리 부피}}{\text{덩어리 외부표면적}} \\ &= \text{두께의 절반 (평판모양인 경우)} \\ &= \text{반경의 절반 (길다란 원통형인 경우)} \end{aligned} \quad (11)$$

식 (9)에서 $I_n(x)$ 는 변형된 n 차 제 1종 Bessel 함수이며 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} I_n(x) &= i^{-n} J_n(ix) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^{2m+n}}{2^{2m+n} m! \Gamma(m+n+1)} \end{aligned} \quad (12)$$

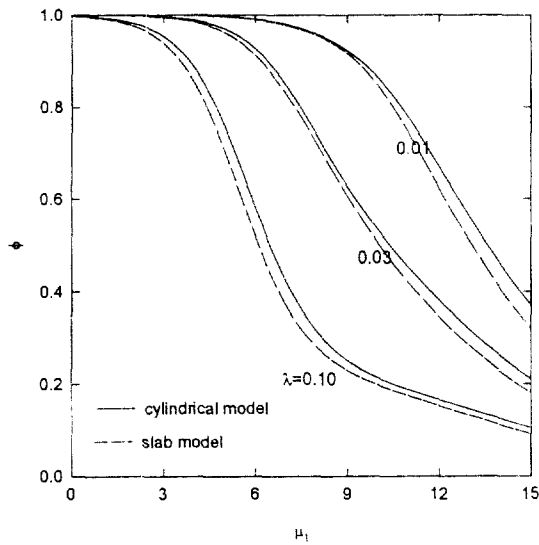


Fig. 2. Effect of λ on μ_1 - ϕ relations.
 $\beta=10^{-7}$, $\gamma=100$, $v=\infty$

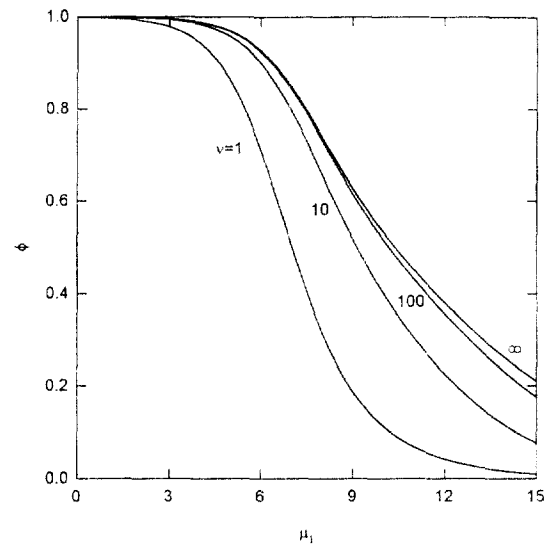


Fig. 4. Effect of v on μ_1 - ϕ relations.
 $\lambda=0.03$, $\beta=10^{-7}$, $\gamma=100$

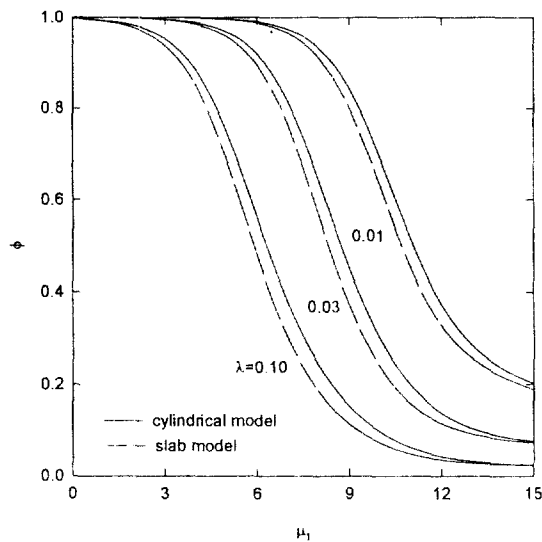


Fig. 3. Effect of λ on μ_1 - ϕ relations.
 $\beta=10^{-9}$, $\gamma=100$, $v=\infty$

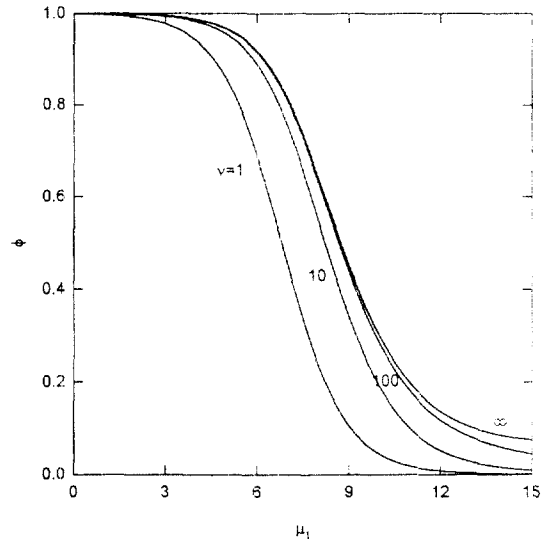


Fig. 5. Effect of v on μ_1 - ϕ relations.
 $\lambda=0.03$, $\beta=10^{-9}$, $\gamma=100$

유효성인자 ϕ 는 전극의 끝인 $x=L_x$ 에서 얻어지는 실제 전류밀도 J_{total} 와 물질전달저항이 없을 때 얻어지는 전류밀도 J_{total}^0 의 비로 정의되어지며 식 (13)으로 나타내진다.

$$\phi = \frac{J_{total}}{J_{total}^0} \quad (13)$$

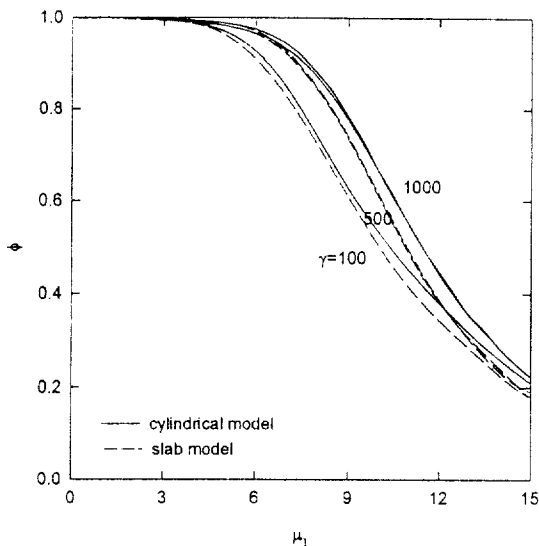
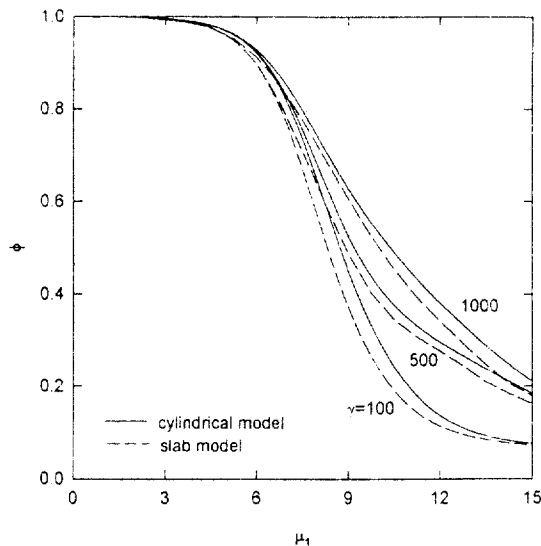
상미분 방정식 (9)는 Runge-Kutta 방법에 의해 풀었고 식에 포함된 Bessel 함수 $I_n(x)$ 는 함수화하여 주프로그램에서 호출하여 계산하였다. 전극이 전해질과 접촉한 부분인 $X=1$ 에서의 μ 값인 μ_1 에 따라서 유효성인자 ϕ 가 달라지는 것을 이와 같은 수치계산에 의해 계산하였다.

3. 결 과

과전압증가에 따라서 유효성인자가 감소하는 것이 Fig. 2-7에 보

여진다. 덩어리의 표면이 전조되어 있는 경우 즉, $v=\infty$ 인 경우에 원통형 덩어리와 평판형 덩어리가 Fig. 2와 3에서 비교되어진다. 평판인 경우는 서 등[7]에 의해 보고되어진 결과이다. μ_1 증가에 따라 ϕ 가 줄어드는 것은 원통형 덩어리와 평판형 덩어리가 같은 모습으로 나타나 있다. 이러한 모습은 β 값이 변화하여도 달라지지 않았다. 단지 같은 λ 값에 대해서 원통형 덩어리가 평판형 덩어리보다 ϕ 값이 약간 더 큰 쪽으로 이동해 있는데 이는 기하학적 구조가 다르기 때문이다. 그러나 본 연구에서처럼 무차원파라미터를 정의할 때 덩어리의 크기를 덩어리의 부피와 외부표면적의 비로써 일반적으로 나타낸다면 덩어리의 형태를 평판이나 원통으로 가정하더라도 유효성인자는 비슷하게 나타남을 알 수 있다.

한편 덩어리의 표면이 전해질로 덮히는 경우에 파라미터들이 유효성인자에 미치는 영향이 Fig. 4와 5에 나타나 있다. 전해질박막에서의 물질전달속도가 커지고 박막의 두께가 작아질수록 v 값이 증가한다. 대체적으로 v 가 100 이상이 되면 전해질 박막의 영향이 크게

Fig. 6. Effect of γ on μ_1 - ϕ relations. $\lambda=0.03$, $\beta=10^{-3}$, $v=100$ Fig. 7. Effect of γ on μ_1 - ϕ relations. $\lambda=0.03$, $\beta=10^{-3}$, $v=100$

줄어드는 것을 알 수 있다. v 가 100 이하로 작아지면 ϕ 가 뚜렷이 줄어드는 것으로 나타나 거대기공 안으로 전해질이 많이 올라옴에 따라 전류밀도가 크게 떨어짐을 알 수 있다. 한편 전해질박막이 일단 형성되고 난 후에는 μ_1 에 따라 ϕ 가 변하는 모습이 v 값에 관계없이 비슷하게 나타나고 있다.

전류의 발생은 덩어리 안에서만 이루어지기 때문에 덩어리 외부 표면 주위에 전해질이 존재하면 덩어리 내부 기공 안에서의 반응물 농도가 떨어지게 되어 전류밀도가 감소하게 된다. 덩어리 외부에 덮고 있는 전해질과 덩어리 내부 기공 안을 채우고 있는 전해질이 같은 물질이므로 덩어리 외부의 전해질에 녹아든 기체의 확산계수 D_a 와 덩어리내부의 본질적인 확산계수 D_p 는 비슷할 것이다. 한편, 덩어리내부는 다공성이므로 미소공극물과 미소기공의 굴곡인자 때문에 덩어리내부에서의 겉보기 확산속도는 다소 떨어질 것이다. 그러나 식 (10)에서 v 의 정의를 보면 v 값이 D_p/D_a 비보다는 주로 Δ 에 의해 좌우됨을 알 수 있다. Fig. 4와 5에서 $v=100$ 인 경우를 예로써 살

펴보기로 한다. D_a 와 D_p 가 같은 차수라고 보면 $v=100$ 일 때 Δ 의 차수는 0.01이 되며 식 (8)로부터 δ/R 은 약 0.01에 해당된다. 즉 전해질박막의 두께가 덩어리 반경의 1% 미만일 될 때 전해질박막이 전류밀도에 미치는 영향이 중요하지 않음을 알 수 있다.

전극의 두께와 덩어리의 반경의 비에 해당하는 γ 의 영향이 Fig. 6과 7에 보여진다. 전극의 두께방향으로 존재하는 거대기공 안에서는 물질전달저항이 상대적으로 무시되므로 덩어리의 반경에 비해서 전극의 두께가 커짐에 따라 유효성인자가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 전극을 성형하는 재료로 사용되는 입자가 일단 고정된 후에는 전극의 두께가 어느 정도 이상으로 커지게 되면 유효성인자에 더 이상 영향이 미쳐지지 않음이 보여진다. 전극의 성능을 최대로 하는 두께는 여러 불성치들에 의해 좌우되지만 덩어리의 형태가 평판일 때와 원통형일 때에 거의 달라지지 않는 것으로 나타나고 있다. 따라서 전극의 재료인 입자들의 소결 후의 상태가 어떠한 기하학적인 형태를 취하더라도 최적의 전극의 두께는 거의 일정할 것으로 추정된다. 단지 소결 후의 내부표면적이 클수록 전지의 성능이 향상되어질 것이다.

4. 결 론

다공성 기체확산 전극을 전해질박막으로 덮힌 원통형 덩어리로 이루어진 모델로 표현하여 시스템변수들이 유효성 인자에 미치는 영향을 조사하였다. 평판형태의 덩어리로 이루어진 전극의 모델에 비해서 유효성 인자가 크게 나타났다. 그러나 덩어리의 부피와 외부 표면적의 비를 덩어리의 크기로 정의하였을 때 평판 모델과 원통형 덩어리 모델에서의 유효성인자는 큰 차이가 나지 않음을 알 수 있었다. 또한 시스템변수들이 변환에 따라 유효성인자가 달라지는 것은 두 개의 모델에서 같은 모습으로 보여졌다. 전해질박막의 영향은 무차원변수 v 로 표시되었으며 v 가 100 이상이 될 때 즉 전해질박막의 두께가 덩어리 반경의 1% 미만일 될 때 박막의 영향은 대단히 작게 나타났다. 전극의 두께와 덩어리반경의 비가 커짐에 따라 유효성 인자가 증가하는 것이 보여졌으며 전류밀도를 최대로 하는 영역에서 전극의 상대적인 두께는 여러 불성치들에 의해 좌우되지만 덩어리의 기하학적인 형태에는 거의 무관하였다. 구체적인 반응식과 전극을 구성하는 덩어리 형태가 달라지더라도 본 연구에서 밝혀진 정성적인 내용들은 유용하게 이용될 수 있으리라 보여진다.

사용기호

- a : agglomerate size [cm]
- A_v : catalyst surface area per unit volume [cm^{-1}]
- C_b : reactant concentration at bulk gas interface [mol/cm^3]
- C : local reactant concentration [mol/cm^3]
- C_s : reactant concentration at thin film interface [mol/cm^3]
- D_a : diffusion coefficient in agglomerate [cm^2/sec]
- D_p : diffusion coefficient in thin film [cm^2/sec]
- F : Faraday's constant [96487 coul/equiv]
- i : local current density [amp/cm^2]
- j_0 : effective exchange current density [amp/cm^2]
- j : ionic current density [amp/cm^2]
- J : reduced exchange current density
- k' : local rate constant on catalyst [cm/sec]
- k : effective rate constant [cm/sec]
- L : thickness of electrode [cm]
- M_i : symbol for the chemical species i

n : number of electrons in overall reaction
 r : distance into agglomerate [cm]
 R_g : gas constant [J/(kmol)]
 R : thickness of agglomerate [cm]
 s_i : stoichiometric coefficient
 T : temperature [K]
 x : distance along macropore [cm]
 X : dimensionless distance along macropore
 z_i : charge number of species i

그리스 문자

ϕ : effectiveness factor
 Δ : dimensionless variable defined by Eq. (7)
 α : transfer coefficient
 β : dimensionless parameter defined by Eq. (9)
 γ : dimensionless parameter defined by Eq. (9)
 δ : thickness of thin film [cm]
 ζ : dimensionless distance into agglomerate, r/R
 η : overpotential [V]
 κ : effective conductivity [ohm cm^{-1}]

λ : dimensionless parameter defined by Eq. (9)
 μ_i : terminal potential at $X=1$
 μ : reduced potential
 v : dimensionless parameter defined by Eq. (9)

참고문헌

1. Burshtein, R. C., Markin, V. X., Pshenichnikov, A. G., Chismadzev, V. A. and Chirkov, Y. G.: *Electrochimica Acta*, **9**, 773(1964).
2. Giner, J. and Hunter, C.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1124(1969).
3. Kunz, H. R., Bregoli, L. J. and Szymanski, S. T.: *Electrochem. Soc.*, **131**(12), 2815(1984).
4. Springer, T. E. and Raistrick, I. D.: *J. Electrochemical Society*, **136**(6), 1594(1989).
5. Yuh, C. Y. and Selman: *J. Electrochem. Soc.*, **131**(9), 2062(1984).
6. El-Anadouli, B. E. and Ateya, B. G.: "Modeling of Batteries and Fuel Cells", Edited by White, R. E. et al., Electrochemical Society, Inc., 1(1991).
7. Suh, S.-S., Roh, J.-S., Juh, J.-B., Lim, T.-H., Oh, I.-H. and Hong, S.-A.: *Hwahak Konghak*, **32**(5), 686(1994).