

용융탄산염 연료전지 Anode의 성능해석

서성섭[†] · 이승종 · 남석우* · 임태훈* · 오인환* · 홍성안*

홍익대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원 화공연구부

(1997년 5월 22일 접수, 1998년 1월 22일 채택)

Analysis of MCFC Anode Performance

Sung-Sup Suh[†], Seung-Jong Lee, Suk-Woo Nam*,
Tae-Hoon Lim*, In-Hwan Oh* and Seong-Ahn Hong*

Department of Chemical Engineering, Hong-ik University

*Division of Chemical Engineering, KIST

(Received 22 May 1997; accepted 22 January 1998)

요 약

MCFC전극의 anode를 agglomerate 모델로 해석하여 전극의 과전압과 전류밀도와의 관계를 이론적으로 구하였다. 두 가지 서로 다른 반응물조성에서 전산모사하여 얻어진 계산값을 실험적으로 측정된 값과 비교한 결과가 잘 일치하였다. 반응물 조성이 전지의 성능에 미치는 영향을 조사한 결과, 수소:이산화탄소가 1:1.7일 때 일정한 과전압에서 전류의 밀도가 가장 커져 전지의 성능이 최대로 좋아지는 것으로 나타났다. 전극의 두께는 표준($L=0.0762$ cm)으로 사용했던 것의 0.6배 이상이면 전지의 성능에 별 자장이 없음을 보여 주었다. 또한 반응표면적이 커질수록 전류밀도가 증가하는 정도를 관찰하였다.

Abstract—The anode of MCFC could be explained by dry agglomerate model. Computer simulation results for relation between overpotential and current density were in good agreement with the experimental results at two different reactant compositions. The effect of reactant compositions on the electrode performance was observed. As the ratio of H_2/CO_2 in the input gas approached 1.7, current density showed the maximum value with constant overpotential. When the electrode thickness was 0.6 times larger than standard electrode thickness ($L=0.0762$ cm), electrode thickness did not give influence to anode performance. It was investigated that current density increased as internal surface area increased.

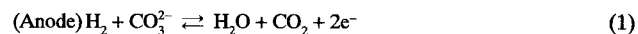
Key words: MCFC, Electrode Modelling, Anode, Fuel Cell, Agglomerate Model

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 기본적으로 다공성 전극인 anode 및 cathode와 전해질인 용융탄산염, 그리고 전해질을 지지하고 있는 매트릭스로 구성된다. 고체상과 액상 및 기상이 동시에 존재하는 다상의 시스템인 전극에서 물질전달을 수반하면서 전기화학반응이 연속적인 과정으로 일어난다. 전극의 기공내에서 가스가 전달되어 전해질에 가스가 용해되고, 용해된 성분은 액상 전해질내로 확산된다. 또한 전도체인 전극에서는 전자의 전도가 일어난다.

본 연구 대상이 되는 전극에서는 다공성 전극의 거대기공을 통해 반응기체가 확산되어 들어가고, 전해질인 용융탄산염에 기체가 용해되며, 미세기공을 적시고 있는 전해질내에서 반응물질이 이동하는 과정을 포함하여 여러 전달 현상이 일어난다. 따라서, 다공성 전극은 반응기체와 전해질, 그리고 전극의 삼상계면을 잘 형성시키는

구조여야 한다. Anode에서 일어나는 전극반응은 다음 식과 같다.



Nam 등[1]은 MCFC의 anode와 cathode를 thin film모델에 의해 해석하였으며 모델링한 결과를 실험적으로 측정된 과전압과 비교하였다. Yuh와 Selman[2]은 agglomerate모델에 의해 해석하여 성능을 예측하였으며, Fontes 등[3]은 MCFC의 cathode에 대해서 agglomerate 모델로 본 결과와 thin film 모델을 비교하였다.

본 연구에서는 구성요소 중에서 anode요소가 전류-전압의 관계로 평가되는 소형 연료전지의 성능에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. 본 연구에서는 Nam 등[1]의 연구에서 thin film모델에 의해 해석된 결과가 agglomerate모델[2,4]에 의해 수정되고 보완되었다. 모델링의 결과를 실험으로 측정된 결과와 비교하여 모델링에서 도입한 가정들과 파라미터값들의 타당성을 검토하였으며, 여러 가지 파라미터값을 바꾸어 가면서 조업조건에 따른 전지의 성능을 예측하

[†]E-mail: suhss@wow.hongik.ac.kr

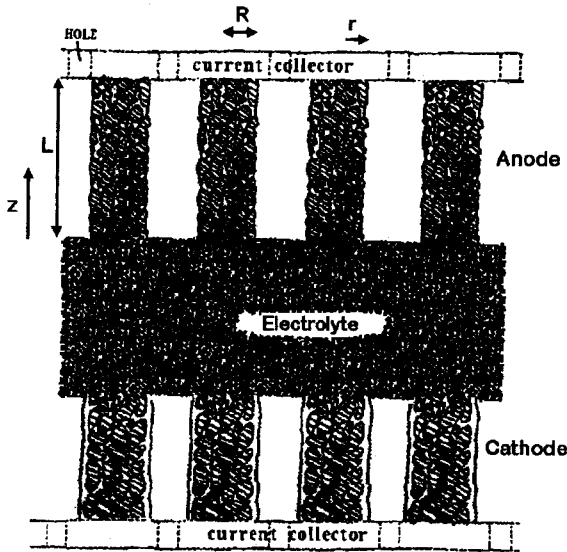


Fig. 1. Schematic porous electrodes.

였다. 들어가는 가스인 H_2 와 CO_2 의 조성비가 여러 가지일 때 전류밀도를 구하여 보았고 전극두께에 따른 전류밀도를 구하여 전지의 성능에 어떤 영향을 미치는지 조사하였으며, 반응표면적에 따른 전류밀도를 예측하였다.

2. 구조 모델 및 가정들

다공성 전극의 대략적인 구조가 Fig. 1에서 보여진다. Agglomerate 모델은 다공성이면서 거대기공과 미세기공으로 이루어진 전극에서 기체가 확산되어 들어가는 상태를 잘 반영한 모델이다. 또한, 반응 기체가 전극 안으로 확산하며 이와 동시에 진행되는 전기화학반응에 의해 전류가 발생된다고 보는 모델이다. 또한 anode는 환원분위기 하에서 잘 젖지 않으므로 본 연구에서는 dry agglomerate 모델을 적용하여 전극 성능을 예측하였다. 이와 대조적으로 cathode는 agglomerate 표면이 전해질용액으로 젖어 있어 얇은 박막이 형성되어 있음이 Fig. 1에 보여진다.

수학적 해석을 하기 위해서 agglomerate 내부 실제구조의 특성을 고려하면서 다음과 같이 가정하였다. 반경이 R 이고 길이가 L 인 원통형의 촉매가 많이 모여서 전극을 이루고 있으며, 이 고체 촉매 내의 미세기공에는 전해질용액이 가득차 있다. Agglomerate 모델을 다루고 있는 기존의 연구[2-4]에서와 마찬가지로 원통형으로 가정한 촉매를 agglomerate로 간주하였다. 한편, 전해질과 촉매는 완전히 균일하게 섞여 있다. 전극 kinetics는 Butler-Volmer식에 의해 나타내어지고 전달 계수는 일정한 값이다. 반응물 기체는 거대기공을 통하여 확산되어 들어간 뒤에 agglomerate 속에 함침되어 있는 전해질용액에 녹아든다. 기체의 농도와 전해질의 계면에서 기체 성분이 녹아들 때에 녹은 성분의 농도사이 관계는 Henry의 법칙을 따르고, 모든 현상이 등온, 등압 및 정상상태에서 진행되고 있다. 전해질을 통하여 흐르는 전류는 Ohm의 법칙을 따른다. 니켈이나 산화 니켈의 전기전도도는 용융탄산염의 이온전도도보다 대단히 크기 때문에 금속에서의 IR-drop은 무시한다. 미세기공에 비해서 상대적으로 큰 기공내 확산저항은 무시하였다. 원통형 agglomerate 내에서 전류는 축방향을 따라서만 흐르고 반경 방향으로의 potential gradient는 무시된다. 반면에 축방향을의 농도구배는 없다고 본다. CO_3^{2-} 이온의 활성화도는 어느 곳에서나 1이며, 모든 물리적인 파라미터들은 일정한 값을 갖는다. 이러한 가정하에 전극표면의 반응 속도, agglomerate 내부로의

확산, 반응과 확산을 고려한 물질수지식, 전류의 수지식 등을 세워서 수치해석방법으로 풀었다. 전달 전류밀도는 Butler-Volmer식을 따른다고 보았고 agglomerate의 반경에 비해서 전극의 두께가 훨씬 더 크기 때문에 축방향을의 확산을 무시하였다. 원통형 agglomerate의 end effect는 무시하였다.

3. 수식 전개

Agglomerate 내부로의 확산과 반응을 고려한 수지식을 세우면 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \bar{D}_i \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) = \frac{s_i A_v i_n}{nF} \quad (2)$$

여기서 $\bar{D}_i = (\epsilon_m / \tau) D_i$ 는 성분 i 에 대한 유효확산계수이며 A_v 는 agglomerate의 비표면적이다. s_i 는 반응식에서 양론적인 계수이다. Anode에 대한 i_n 은 Ang과 Sammells[5]에 의하여 제안된 반응기구로부터 다음과 같이 표현된다.

$$i_n = i_0^b \left[C_1^{0.5} \exp \left(\frac{bF\Phi_1}{R_g T} \right) - C_2 C_3 / C_1^{0.5} \exp \left(\frac{-(2-b)F\Phi_1}{R_g T} \right) \right] \quad (3)$$

성분 1, 2, 3은 각각 H_2 , CO_2 , H_2O 를 나타낸다. C_i 는 i 성분의 실제 농도 c_i 를 bulk상에서의 농도 즉, 촉매표면에서의 농도로 나눈 무차원농도이며 i_0^b 는 교환전류밀도이다.

$$i_0^b = i_0^0 p_1^{0.5(1-b)} p_2^{0.5b} p_3^{0.5b} \quad (4)$$

Cylindrical agglomerate 모델의 길이방향으로 수소성분반응에 의해 발생하는 미분전위식은

$$\frac{d^2 \eta_i}{dz^2} = \frac{2n\bar{D}_i(1-\epsilon_m)F}{s_i \bar{\kappa} R} \left(\frac{dc_i}{dr} \right) \bigg|_{r=R} \quad (5)$$

위의 식과 같이 나타내고, 여기서 $\bar{\kappa} = \kappa(\epsilon_m / \tau)(1-\epsilon_m)$ 이다.

윗 식은 agglomerate의 표면에서 내부로 향하는 수소flux는 미분의 부피 내부에서 전류의 발생과 관계됨을 나타낸다.

위의 수지식 (2)를 i 성분에 대해 무차원식으로 바꾸어 쓰고 경계조건을 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right) = s_i N_i i_n$$

$$\xi=0, \quad \frac{dC_i}{d\xi} = 0 \quad \xi=1, \quad C_i = 1 \quad (6)$$

여기서 N_i 는 $R^2 A_v \bar{D}_i c_{ib} n F$ 이다.

위 (5)식을 무차원식으로 표현한 것과 해당하는 경계조건들은 다음과 같다.

$$\frac{d^2 \psi_L}{d\zeta^2} = \beta_1 \left(\frac{dC_1}{d\zeta} \right) \bigg|_{\zeta=1}$$

$$\zeta=0, \quad \frac{d\psi_L}{d\zeta} = 0, \quad \zeta=1, \quad \psi_L = \psi_0 \quad (7)$$

여기서, 무차원 파라미터 β_1 는 $2n(1-\epsilon_m)FD_1 c_{ib} \Phi L^2 / \bar{\kappa} R^2 s_1$ 이다.

반응물과 생성물들의 농도는 반응식에 의해서 양론적으로 서로 관계되어진다. 반응으로 생겨나거나 없어지는 두 성분들 사이의 관계를 식 (6)을 적분함으로써 구할 수 있다. 이러한 형태의 관계식은

cathode 경우에도 이용되고 있다[3]. 따라서 agglomerate 내부의 각 성분의 농도는 다른 성분의 농도 및 agglomerate 외부에서의 농도로 다음과 같이 관계지어 나타낼 수 있다.

$$C_2 = \frac{D_1 s_2}{D_2 s_1} (C_1 - 1) \frac{C_{1b}}{C_{2b}} + 1 \quad (8)$$

$$C_3 = \frac{D_1 s_3}{D_3 s_1} (C_1 - 1) \frac{C_{1b}}{C_{3b}} + 1 \quad (9)$$

전도체인 agglomerate의 길이 방향으로 흘러가는 전류밀도 j (mA/cm²)는 아래 ohm의 법칙을 식 (7)에 대입하여 구했다.

$$j = -\kappa \frac{d\psi}{dz} \quad (10)$$

4. 결 과

4-1. 실험과의 비교

위의 모델식들을 풀기 위해서는 가스의 조성, 반응에 관계되는 속도상수들, 전달상수 값들, 열역학적인 성질들, 다공성 전극의 구조와 라미터 등을 알아야 한다. 실험은 서로 다른 가스의 조성에 대해서 수행되었고[1], 이때 사용된 가스의 평형 조성은 Table 1에 나타나 있으며, 모델링에 사용된 수치들인 nickel anode에 대한 가스성분들의 확산계수와 용해도는 문헌의 값을 사용하였고[2], 교환전류밀도, 기공률 등은 이미 측정되어진 값들을 참고로 하여 Table 2에 정리하였다[1, 6]. Agglomerate의 유효반경은 실험데이터와 이론적인 계산값에 근접할 수 있도록 조절되어졌다. H₂, CO₂, H₂O 각각에 대해서 확산계수는 1.57×10^{-5} , 1.00×10^{-5} , 1.33×10^{-5} cm²/sec이고, 용해도는 5.8×10^{-6} , 1.2×10^{-5} , 5.8×10^{-6} mol/cm³·atm이다.

Table 2의 값들을 식 (6), (7)에 대입하여 얻은 전류밀도를 실험치와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 선으로 나타내어진 이론치가 점으로 표시된 실험치와 약간의 오차를 보이지만, 서로 다른 두 가지 반응물 조성에서 current collector의 전류밀도와 과전압 사이의 관계를 비교적 잘 나타내고 있다. 실험범위내에서는 전류밀도 증가에 따라 과전압이 선형에 가까운 형태로 증가함을 알 수 있다.

4-2. 반응 가스의 조성에 따른 영향

들어가는 가스의 조성이 H₂:CO₂의 몰비가 0.1:1, 0.5:1, 1.2:1,

Table 1. Anode gas and equilibrium compositions

Anode gas	Equilibrium composition			
	H ₂ /CO ₂	H ₂	CO ₂	H ₂ O
Case 1	30/10	50.8	10.8	26.5
Case 2	25/15	38.7	19.4	27.7

*with 50 °C humidification.

Table 2. Input parameters for nickel anode of MCFC

Agglomerate length	0.0762 cm
Agglomerate radius	3.9 μm
Porosity	0.65
Microporosity	0.157
Agglomerate specific surface area	676 cm ² /cm ³
Exchange current density i_0	110 mA/cm ²
Temperature	923 K
Ionic conductivity	1.386 ohm ⁻¹ cm ⁻¹

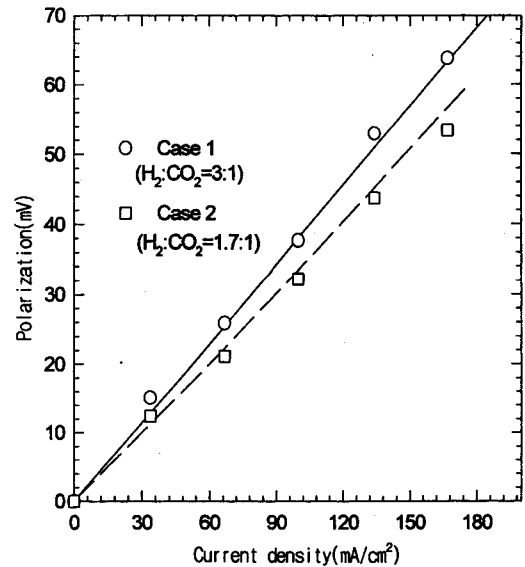


Fig. 2. Fitting of anodic data by Ang & Sammells's kinetic model.

1.7:1, 2.4:1, 3:1, 4:1일 때 전류밀도를 구해 보았으며, 이 결과로부터 수소의 비율이 높아질수록 전류밀도가 변해가는 경향을 살펴 보았다. Agglomerate 표면에서 중심을 향한 반경방향으로의 반응기체 농도분포가 들어가는 조성이 H₂:CO₂가 0.1:1과 4:1인 경우에 대해서 식 (6)을 해석하여 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. 전산모사 대상으로한 반응가스의 공급류에서의 조성상과 전극안에서의 평형조성을 Table 3에 나타내었다. 이 평형조성은 수성가스전이반응을 고려한 것으로 문헌[7]에 나온 평형상수를 이용하였다. 이를 이용하여 평형조성을 계산할 수가 있었다.

반응가스가 전극과 접촉하는 온도는 650 °C(923 K) 고온으로 유지되고 있기 때문에 공급가스 성분들사이 평형에는 빨리 도달하여서 전기화학 반응이 진행되는 속도에 비해서는 순간적인 평형상태 조성이 된다고 가정할 수가 있었다. 실제 실험에서도 반응기에서 빠져 나오는 기체의 조성을 측정해 본 결과 공급가스의 조성이 아닌 평형상태의 조성임이 확인되었다.

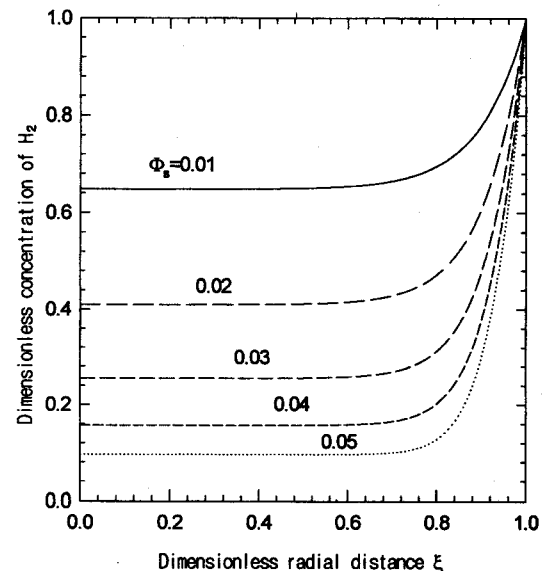


Fig. 3. Effect of Φ , on C_1 - ξ relations at H₂:CO₂=0.1:1.

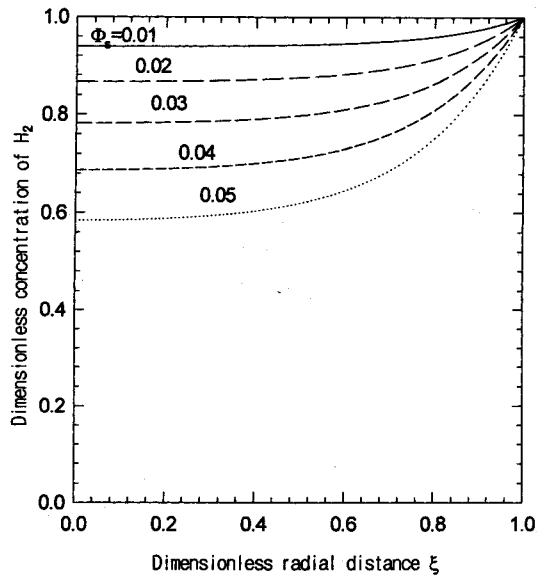


Fig. 4. Effect of Φ , on C_1 - ξ relations at $H_2:CO_2=4:1$.

Table 3. Input anode gas and equilibrium compositions

Input anode gas	Equilibrium composition		
	H_2	CO_2	H_2
$H_2:CO_2$			
0.1:1	0.026	0.745	0.176
0.5:1	0.156	0.452	0.257
1.2:1	0.318	0.256	0.278
1.7:1	0.387	0.194	0.277
2.4:1	0.463	0.137	0.271
3:1	0.508	0.108	0.265
4:1	0.562	0.078	0.255

*with 50 °C humidification.

Fig. 3과 4에서 표면에서의 농도가 일정할 때 agglomerate의 내부에서 H_2 의 농도변화를 여러 과전압에 대해서 살펴볼 수 있다. 표면과 전압 Φ_s 가 0.01에서 0.05(volt)로 증가함에 따라 촉매의 내부에서 전자의 생성이 많아지는 것이다. 즉, 반응에 의한 H_2 의 소모가 많아져서 촉매내부의 H_2 농도가 떨어지면서 H_2 의 농도구배가 커지는 경향

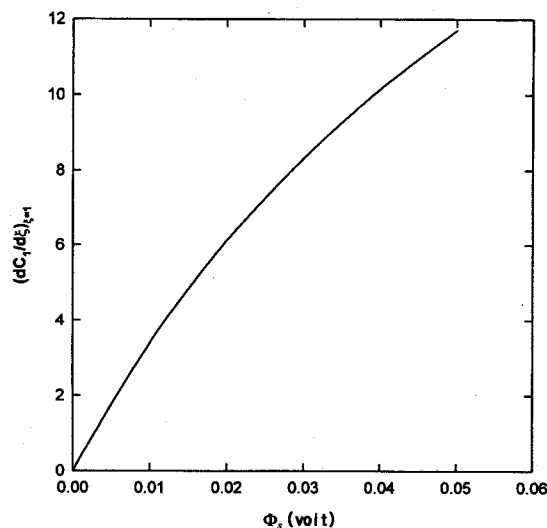


Fig. 5. Relation between Φ , and $dC_1/d\xi$ at $\xi=1(H_2:CO_2=0.1:1)$.

이 보여졌다. 같은 표면과전압 Φ_s 에서는 수소/이산화탄소의 비가 작은 것이 무차원화된 H_2 농도의 구배가 더 크게 나타났다. 그리고 중심부분에서의 무차원 H_2 농도는 들어오는 수소의 농도가 높을수록 높은 것을 보여주고 있다. 또한 H_2 의 농도는 agglomerate 표면으로부터 전체반경의 2/5지점까지 들어간 영역에서 급격히 소모되며 그 영역을 지나서 agglomerate 중심까지는 거의 일정한 것으로 보여졌다. 이로부터 확산에 의한 저항이 전극성능에 큰 영향을 미치고 있으며 agglomerate 표면 근처에서 일어나는 반응에 의한 전자생성이 전체적인 전자생성에 대해서 기여하는 비중이 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 이와 같이 확산저항하에서 조작되는 시스템에서는 agglomerate 반경이 작아짐에 따라 성능이 향상되어질 것이다.

Fig. 5와 6에서 표면과전압의 변화에 따라 전극 표면에서의 H_2 의 flux를 나타내었다. 들어가는 수소의 조성이 작을수록 전극 끝에서 더 큰 기울기를 가졌다. 이 그림에서 보여진 표면에서의 flux를 Φ 에 대한 5차 함수로 표현한 뒤 전극의 축방향으로의 overpotential을 구하였다. Fig. 7과 8은 축방향으로의 overpotential의 분포가 들어가는 수소의 조성에 따라 어떻게 보여지는지를 나타내었다. 과전압이 커

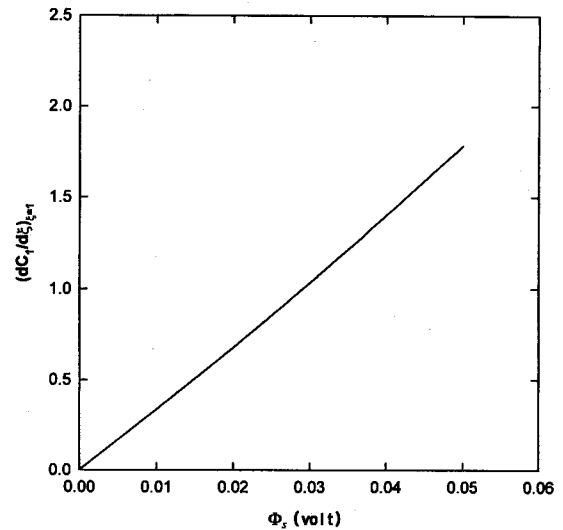


Fig. 6. Relation between Φ , and $dC_1/d\xi$ at $\xi=1(H_2:CO_2=4)$.

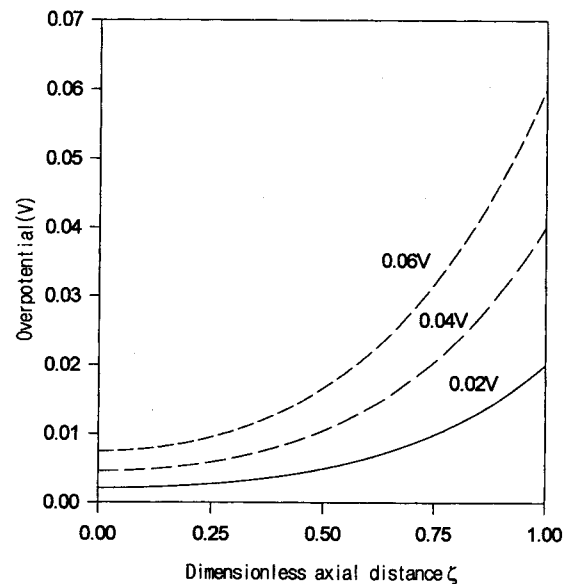


Fig. 7. Effect of polarization on overpotential profile($H_2:CO_2=0.1:1$).

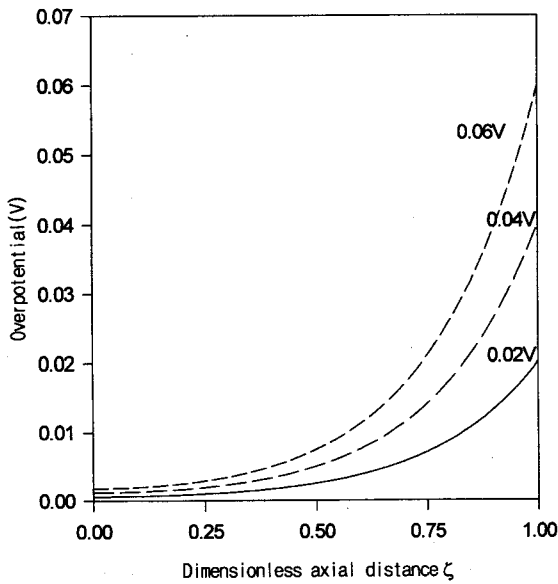


Fig. 8. Effect of polarization on overpotential profile ($H_2:CO_2=4:1$).

질수록 축방향으로의 구배가 더욱 더 커지는 것을 알 수 있다.

들어가는 수소와 이산화탄소의 비의 변화에 따른 전류밀도와 과전압사이 관계를 Fig. 9와 10에 나타내었다. 수소의 양이 적은 경우에는 수소의 분율이 커질수록 전류밀도가 커지는 경향을 나타내었다. 그러나, $H_2:CO_2$ 가 1:7을 넘어설 때부터는 수소의 분율이 증가함에 따라 전류밀도가 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 수소, 이산화탄소, 물과 수성가스 전이반응으로 생기는 일산화탄소의 교환전류밀도에 대한 상호의존성을 보여주고 있다.

i_0 로 표시한 교환전류밀도를 살펴보면, 환원방향의 전류밀도인 i_c 와 산화방향의 전류밀도인 i_a 와의 차가 된다[8, 9].

$$i = i_c - i_a \quad (\text{또는 } i = i_a - i_c) \quad (11)$$

이 관계는 $i_c = i_a$ 인 때에는 알짜 전류밀도가 영이 된다. 그러나, $i_c \neq i_a$ 경우에 나타나지 않는 전류밀도를 교환전류밀도라 한다. 이는 외부로 전기가 빠져 나가지 않을 때 곧 평형상태이어서 전류가 흐르지

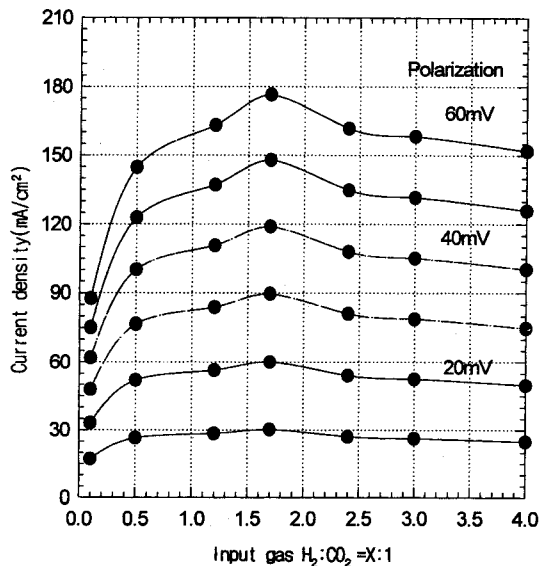


Fig. 9. Effect of gas compositions on current density.

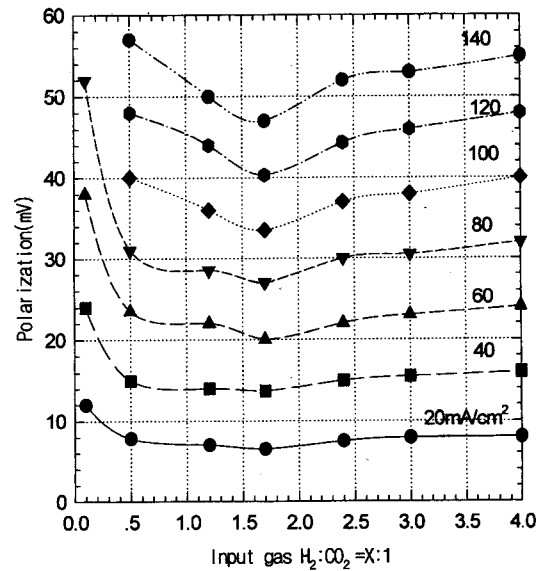


Fig. 10. Effect of gas compositions on polarization.

않을 때의 전류밀도를 의미한다. 그런데, 평형상태를 벗어나서 전기장을 걸어주면 전극표면에서의 에너지가 변하기 시작해서 반응속도가 변하기 시작한다.

Ang과 Sammells[5]는 이 교환전류밀도를 식 (4)와 같이 나타내었다. 이 식에서 1은 수소, 2는 이산화탄소, 3은 물을 의미하는데 교환전류밀도는 이 세 가지 성분의 분압의 함수로 표현되어지는 것이다. 이 식을 통해 조사해 보면 수소가 50%이상에서 교환전류밀도는 감소하는 경향을 나타내는걸 알 수 있었다. Ang과 Sammells[5]는 수소의 물분율에 대한 교환전류밀도를 측정하였다. 이 결과에서도 수소가 증가할수록 교환전류밀도가 증가하는 경향을 보여주었다. 그러나, 수소가 50%가 넘어가면 교환전류밀도의 값이 떨어지는 경향을 나타내었다. Fig. 2에서도 수소와 이산화탄소의 비가 1.7과 3인 경우에 수행된 실험결과를 살펴보면, 수소가 적은 1.7인 경우가 3인 경우보다 전류밀도가 더 큰 결과가 나온 것을 볼 수 있었다. 따라서 교환전류밀도가 전극의 성능에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수가 있다.

4.3. 전극의 두께에 따른 영향

전극의 두께가 변함에 따라서 나타나는 영향으로는 전극의 두께가 작을수록 전류밀도가 작으리라고 추측할 수 있다. 그 이유는 전극의 두께가 작을수록 이온의 생성이나 소멸을 가져오는 전기화학반응이 진행되는 영역이 줄어들어서 current collector에서 측정되어지는 전류의 밀도가 작기 때문이다. 즉 전극전체에서 충분한 촉매의 표면적을 제공해 주지 못하는 것이다. 따라서 전극이 두꺼울수록 측정되어지는 전류밀도가 높으리라 생각할 수 있다. 그러나, L값이 너무 커지게 되면, ohm의 저항을 받게 된다. Ohm의 저항은 도체의 길이에 비례하고, 단면적에 반비례한다[8]. 그러기 때문에 L값이 어느 정도 이상 더 커지더라도 전류밀도가 증가하지 않는 결과를 나타내게 되었다. 본 연구의 대상으로한 시스템에서는 표준으로 사용한 L값($L=0.0762$ cm)의 0.6배 이상이면 전극 성능에 큰 지장이 없으므로, 그 이상으로 anode전극의 두께를 증가시킬 필요는 없는 것으로 Fig. 11에서 판단되었다. 유효성인자 Φ 는 전극의 끝에서 얻어지는 실제 전류밀도 J_{total} 와 물질전달저항이 없을 때 얻어지는 전류밀도의 J_{total}^0 의 비로 정의[10]되어지며 (12)식으로 나타내진다.

$$\phi = \frac{J_{total}}{J_{total}^0} \quad (12)$$

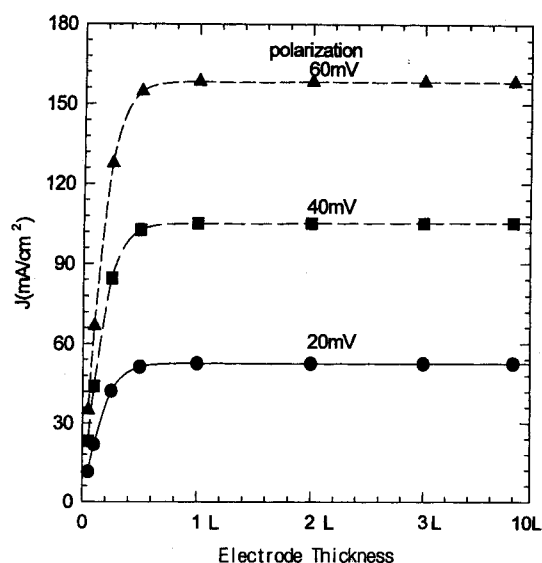


Fig. 11. Effect of anode thickness on current density(standard $L=0.0762$ cm).

간단한 반응식을 전제로 하여 다공성전극을 대상으로한 다른 연구 [11]에서 전극의 두께가 커짐에 따라 유효성인자가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러나, 전극의 두께가 어느 정도 이상으로 커지게 되면 유효성인자에 더 이상 영향이 미치지 않음이 확인되어졌었다[11].

4-4. A_v값에 따른 전극의 영향

A_v값은 실제 실험치[6]의 약 1/4.5인 값이 모델링에 쓰이게 되었는데, A_v값이 작아진 것은 실제 전극의 물리적인 구조가 여기에서 가정한 구조인 원통형 agglomerate의 집합체모양과 정확하게 일치하고 있는 것은 아니기 때문이다. 또한 agglomerate안에 존재하는 모든 표면에 반응물질이 똑같이 다가갈 수 없는 경우에는 실제 반응에 참여하는 표면적이 줄어들 수도 있다. 따라서, 본 연구에서 전산모사와 실험측정결과를 맞추기 위해 사용한 물리적인 구조를 나타내는 상수를 유효상수라 할 수 있다.

전극의 부피가 일정한 상태에서 촉매의 단위부피당 반응표면적이

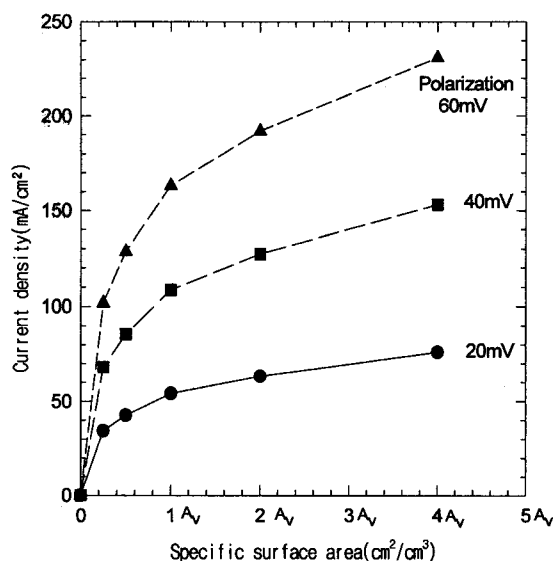


Fig. 12. Effect of surface area on current density(standard $A_v=676$ cm²/cm³).

커지게 되면 current collector의 단위면적당 전류밀도가 증가하리라는 생각을 할 수 있다. 수소가 전지내에서 확산을 하여, 넓은 반응표면적에서 많이 반응을 할수록 전류밀도가 커짐을 Fig. 12에서 확인할 수 있다. 그러나, 반응표면적이 증가할수록 전류밀도가 증가하는 정도가 크게 둔화되는 것을 볼 수 있기 때문에 표면적을 지나치게 크게 만들기 위한 노력을 굳이 할 필요는 없을 것이다. 용융탄산염 연료전지의 anode는 니켈과 크롬으로 만들어 진다. 이 anode의 제조공정을 최적화하기 위해서 각 제조공정변수가 anode의 물리적인 성질을 변화시킨다. 제조공정 변수 중 결합제 양을 증가시키는 방법으로는 기공의 크기와 기공률을 크게 변화시킬 수 없는 것을 Oh 등[6]에서 보여 주었다. 그래서, 전극을 제조하는데 사용하는 입자들의 내부표면적크기를 임의로 늘리는데 제약을 받으므로 A_v를 증가시키는 효과에는 한계가 있을 것이다.

5. 결 론

용융탄산염 연료전지의 anode의 성능을 파악하고자 다공성 전극 모델을 적용하여 전류밀도를 구하였으며 실험결과와 비교하였다. 원통형의 촉매가 모여 있으며 이중공공률을 갖는 agglomerate 모델을 사용하여 전산모사한 전류-과전압 관계가 두 가지 서로 다른 반응물의 조성에서 얻어진 실험결과를 계산치와 근접하게 예측해 주었다. 한편 반응시스템의 조건이 달라짐에 따라 조업결과가 달라지는 것을 예측할 수 있었다. 수소의 분압이 적을 때에는 전극으로 공급되는 수소의 분압이 커질수록 전지의 성능이 좋아지는 경향을 볼 수 있었다. 또한, 이 전지의 성능은 교환전류밀도의 값에 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. 그로 인하여, 수소의 분압이 과다하게 높아지고 이산화탄소와 수증기의 분압이 지나치게 작아지게 되면 수소의 분율이 50%이상으로 증가하여도 전류밀도가 오히려 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 수소/이산화탄소의 비가 1.7일 때 일정한 과전압에서 전류의 밀도가 가장 커져 전지의 성능이 최대로 좋아지는 것을 알게 되었다.

전극의 두께는 표준으로 사용했던 것의 0.6배 이상이면 전지의 성능에 별 지장이 없음을 보여 주었다. 전극의 두께와 같은 구조적인 파라미터가 전극의 성능에 어떤 영향을 미치는 것인가 하는 것은 전극의 최적화를 위하여 중요한 일이다. 너무 전극이 얇으면 충분한 촉매의 표면을 제공해 주지 못하고, 너무 두꺼우면 옴의 저항이 커지기 때문이다. 또한, 반응표면적이 커질수록 전지의 성능이 커짐을 볼 수 있었으며 이로부터 반응을 위한 충분한 면적을 제공하기 위해서 기공률이 높게 유지되는 것이 중요함을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 과학기술처 지원 G7 project의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 한전기술연구원, 에너지자원기술지원센터에 감사드립니다.

사용기호

- A_v : specific surface area [cm²/cm³]
- b : transfer coefficient
- c : species concentration [mole/cm³]
- c_s : concentration at the surface of the agglomerates [mole/cm³]
- c_b : species bulk concentration [mole/cm³]
- C : dimensionless concentration [c/c_b]
- D : diffusivity [cm²/sec]

\bar{D} : effective diffusivity [cm^2/sec]
 F : Faraday constant [96487 coul/equiv.]
 i_n : transfer current density [amp/cm^2]
 i_0 : exchange current density [amp/cm^2]
 j : current density [amp/cm^2]
 L : electrode thickness [cm]
 N_i : $R^2 A \bar{D}_i c_i n F$
 n : number of electrons transferred
 P : pressure [atm]
 r : radial distance from the axis of the agglomerate [cm]
 R : agglomerate radius [cm]
 R_g : gas constant [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
 s_i : stoichiometric coefficient
 T : temperature [K]
 z : longitudinal distance from the current collector [cm]
 z_i : charge number of species i

그리스 문자

β_i : $-2nFD_i c_i \phi L^2 / \bar{\kappa} R^2 s_i$
 ϵ_m : microporosity
 ϵ_M : macroporosity
 Φ : overall electrode polarization [volt]
 Φ_s : surface overpotential [volt]
 ϕ : $F/R_g T$
 ζ : z/L
 ξ : r/R
 ψ_0 : $\phi \eta_0$
 ψ_L : $\phi \eta_L$

η_0 : electrolyte potential at tile-electrode contact [volt]
 η_L : electrolyte potential [volt]
 τ : tortuosity
 κ : nickel anode ionic conductivity [$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
 $\bar{\kappa}$: electrolyte effective conductivity [$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

참고문헌

1. Nam, S. W., Suh, S. H., Lim, T.-H., Oh, I.-H., Hong, S. A. and Lim, H. C.: *J. of the Korea Hydrogen Energy Society*, **3**, 55(1992).
2. Yuh, C. Y. and Selman, J. R.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**(9), 2062 (1984).
3. Eduardo Fontes, Carina Lagergren and Daniel Simonsson.: *Electrochimica Acta.*, **38**(18), 2669(1993).
4. Kunz, H. R. and Murphy, L. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**(5), 1124 (1988).
5. Ang, P. G. P. and Sammells: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1287(1980).
6. Oh, I.-H., Yoon, S. P., Lim, T.-H., Nam, S. W. and Hong, S.-A.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**(5), 640(1995).
7. Rostrup-Nielsen: *Catalysis Science and Tech.*, **5**, Berlin, GDR, 1 (1984).
8. Lee, J. S.: "Electrochemistry", Bosung Publishing Co.(1994).
9. Newman, J. S.: "Electrochemical Systems", 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ(1991).
10. El-Anadoul, B. E. and Ateya, B. G.: "Modelling of Batteries and Fuel Cells", *Electrochemical Soc.*, 1(1991).
11. Roh, J.-S., Hong, S.-A. and Suh, S.-S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**(5), 663(1996).