

용융탄산염형 연료전지 과전압 해석

Overvoltage Analysis at Molten Carbonate Fuel Cell

전력연구원 발전연구실
이충근, 임희천

1. 서론

새로운 전기에너지원으로서 연료전지의 유효이용을 위하여, 체적을 최소화시키는, 즉 체적밀도를 증대시키는 노력과 또한 재료의 효율적 활용을 위하여 전지 및 시스템을 경량화하려는 노력이 진행되고 있다. 최근 이러한 노력의 결과로서 연료전지의 이용이 눈앞에 다가와 있는 것을 알 수 있다. 그러나 연료전지는 전지자체가 다공질 구조의 전극을 사용하고 있고, 전해질이 매개되어 있어, 그 특성의 이해는 그다지 충분한 상태에 도달해 있다고 볼 수 없다. 이러한 이유의 하나로 실제 전지의 경우 얇은 다공질 전극에 전해질이 분포되어 있으며, anode와 cathode가 조합되어 있어, 이러한 상태에서 반응물이 공급됨에 따라 반쪽전지와는 다른 조건에서 움직이게 된다. 따라서 반쪽전지에서는 관찰할 수 없는 특성을 보일 수 있으며, 또한 위에서 언급한 바와 같은 상용화 노력에 의해 전지내에 기준극 설치가 곤란하게 되고, 이러한 이유로 한쪽 극만의 특성을 측정 및 해석하기가 어렵기 때문으로 생각할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 상황의 연료전지의 이해를 꾀하고자, 연료전지의 특성인 연료의 공급을 변수로 하여, 이로 인한 전기적 특성으로부터 전기화학 반응장치인 연료전지의 특성을 파악하고, 이와 더불어 반응특성에 의해 나타나는 연료전지 성능결정 요인을 파악해 보고자 한다.

2. 실험

연료전지는 한국과학기술연구원(KIST) 및 삼성중공업(SHI)에서 제공한 100 cm²급 용융탄산염형 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC)를 이용하였다. 대개 연료전지는 정전류부하 운전을 하게 된다. 즉 전류가 고정된 상태에서는 Faraday 법칙에 의해 필요한 반응물의 양이 결정되게 되며, 실제의 운전에서는 필요량 이상의 과량의 반응물을 공급하게 된다. 필요한 반응물에 대한 실제 공급량의 비를 이용율이라고 하며, 공급량이 많아질수록 이용율은 감소하게 된다.

속도론적 이유로부터 MCFC는 anode에서는 H_2 , CO_2 및 H_2O 가 반응하며, cathode 에서는 O_2 와 CO_2 가 반응하는 다성분계 반응시스템이다. 따라서 다성분이 일정한 비율로 공급되게 되며, 이용율 변화는 조성의 변화를 동반하지 않는다.

앞에서 언급한 바와 같이 MCFC는 기상의 반응물을 이용한다. 기상의 반응물은 전지에 강제로 공급되게 되며, 전지가 반응하기 위해서는 반응물이 다공질 전극으로 물질전달에 의해 공급되어야 한다. 이러한 물질전달 속도는 공급되는 반응물의 유속에 의존하게 되며, 이용율의 함수가 되게 된다.

이러한 이용율만을 변화시키는 방법의 이용에 의해 주로 기상의 물질전달 저항에 기인하는 과전압을 측정할 수 있다. 이러한 방법으로 불활성 가스 계단형 도입법 (Inert Gas Step Addition, ISA)을 고안하였다. 이 방법은 일정 유량의 불활성가스를 정상상태의 전지에 도입하면, 전지반응에 불활성인 가스가 순간적인 반응물의 유속(유량)의 변화를 유발하여 이에 따른 과전압의 변화를 나타내게 된다.

이러한 ISA법은 MCFC에서의 기상 전달저항에 의한 과전압 및 액상에서의 반응물 분압 변화에 의해 발생하는 과전압을 정성적 및 정량적으로 제공하여 MCFC의 과전압을 해석할 수 있게 하였다.

3. 결론

용융탄산염형 연료전지는 강제로 공급된 반응물이 다공질 전극으로 물질전달에 의해 이동하여, 전극표면에 존재하는 전해질을 통과하여 전극 표면에서 발생하는 전극반응에 참여하여 발전하게 된다. 따라서 MCFC 내에서의 물질전달 과정은 가스 유로를 통과하는 반응물이 다공질 전극으로 이동하는 과정, 그리고 반응물이 다공질 전극 내로 이동하는 과정 및 액상 전해질을 통과하는 과정으로 구분할 수 있다. 이러한 과정을 고려하여 물질전달 및 표면반응속도와 과전압과의 상관관계를 정립하면 다음과 같다.

$$\eta_{an} \text{ or } \eta_{ca} = \sum_A i \frac{RT}{n^2 F^2 s C_{0,A}} \left(\frac{H_A}{k_{0,A}} + \frac{H_A}{k_{L,A}} + \frac{1}{k_{G,A}} \right) \left(L \sqrt{\frac{u_A v_{f,A}}{D_{e,A} s r}} \right) \quad [1]$$

여기서 $k_{L,A} \equiv \frac{D_{L,A}}{\delta}$, $k_{G,A} \equiv 0.664 \left(\frac{v_{f,A}}{L_t} \right)^{1/2} (D_{G,A})^{2/3} (v_A)^{-1/6}$ 이고, A는 반응물이다.

그런데 MCFC의 특성상 anode 전극은 전해질과의 접촉각이 큼에 의해

젖음 현상이 적을 것이고, 따라서 전극표면이 거의 말라 있는 상태로 가정할 수 있다. 그리고 anode 반응을 수소 산화반응으로서 반응속도가 충분히 빨라 표면반응 율속과정으로는 생각하기 어렵다. 따라서 anode 반응의 과전압은 주로 기상의 물질전달 율속에 의해 발생하는 것으로 생각할 수 있다.

이에 비해 cathode 는 비교적 두꺼운 전해질막으로 덮혀있는 것으로 추정되어, 이러한 상태에서의 액상에서의 물질전달속도는 전극반응에 영향을 미칠 수 있다고 볼 수 있다. 게다가 비교적 낮은 산소의 용해도에 의해 액상의 물질전달 과정이 주로 영향을 미치는 계로 생각할 수 있다. 그러나 cathode 의 표면반응 속도는 고온의 반응조건에 의해 표면반응 율속은 일어나기 어렵고, 따라서 cathode 반응은 액상 및 기상에서의 물질전달 율속 과정으로 생각할 수 있다.

이러한 가정으로부터 anode 및 cathode에서의 기상의 물질전달저항에 기인한 과전압은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta_{an} \text{ or } \eta_{ca,G} \cong \sum_A i \frac{RT}{n^2 F^2 s C_{0,A}} \left(\frac{1}{k_{G,A}} \right) \left(L \sqrt{\frac{u_A v_{f,A}}{D_{c,A} sr}} \right) = \sum_A q_A u_A^{0.5} \quad [2]$$

여기서 다성분 반응계이므로, A=A1, A2와 A3라고 가정하면 다음과 같이 된다.

$$\eta_{an} \text{ or } \eta_{ca,G} \cong q u_{A1}^{0.5} \quad [3]$$

$$\text{여기서, } q = \left(q_{A1} + q_{A2} \left(\frac{u_{A2}}{u_{A1}} \right)^{0.5} + q_{A3} \left(\frac{u_{A3}}{u_{A1}} \right)^{0.5} \right)$$

그림 1은 anode 및 cathode에서의 기상의 물질전달에 기인한 과전압을 나타내고 있다.

Cathode의 경우 액상의 물질전달이 영향을 미치게 되므로, 불활성 가스 첨가는 반응물의 분압변화를 일으키게 된다. 이러한 분압변화에 의해 과전압의 변화가 발생하게 되며, 이러한 과전압의 변화를 해석하는 것에 의해 액상에서의 물질전달저항에 기인한 과전압을 추정할 수 있다. 그림 2는 cathode의 불활성가스 도입에 따른 전압변화를 나타내고 있다. A 구간에 비해 불활성 가스가 존재하는 C에서의 전압강하가 발생함을 알 수 있다. 이러한 A와 C구간의 전압차, G 값은 cathode에서의 불활성 가스도입에 따른 액상에서의 물질전달 저항을 나타내는 것으로 생각할 수 있으며, 다음과 같이 개회로 상태(G_0)와 분극시의 값(G_P)의 차는 액상의 과전압의 변화

를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

$$G_p - G_0 = \Delta G = \eta_{L,2} - \eta_{L,1} \quad [4]$$

여기에 오옴법칙을 이용하면,

$$\eta_L = iR_L \quad [5]$$

Cathode 의 물질전달 저항에 관해 다음과 같은 기구가 제안되어 있다.^{1,2)} 이것을 이용하면,

$$R_{ca,L} = R_{O_2} + R_{CO_2} = \frac{\phi RT \delta}{3^2 F^2 D_{O_2} \kappa P(O_2)^{0.75} P(CO_2)^{-0.5}} + \frac{\phi R T H \delta}{1.5^2 F^2 D_{CO_2} P(CO_2)} \quad [6]$$

과 같이 되고, 가스 분압의 함수로 나타내면,

$$R_{ca,L} \cdot P(CO_2) = A \cdot P(O_2)^{-0.75} P(CO_2)^{1.5} + B \quad [7]$$

여기서 A 및 B는 상수이다.

(5)식을 이용하면, 식(4)는 다음과 같이 된다.

$$\eta_{L,2} - \eta_{L,1} = i(R_{L,2} - R_{L,1}) \quad [8]$$

일정량의 불활성 가스가 도입되면, 산소와 이산화탄소의 분압은 다음과 같이 변하게 된다.

$$P(O_2)_2 = \beta \cdot P(O_2)_1 \quad [9,a]$$

$$P(CO_2)_2 = \beta \cdot P(CO_2)_1 \quad [9,b]$$

따라서 식 (9,a)와 (9,b)를 식 (7)에 대입하면, $R_{L,2} - R_{L,1}$ 은 다음과 같이 된다.

$$(R_{L,2} - R_{L,1}) \cdot P(CO_2) = A' \cdot P(O_2)^{-0.75} P(CO_2)^{1.5} + B' \quad [10]$$

여기서, $A' = A(\beta^{-0.25} - 1)$, $B' = B(\beta^{-1} - 1)$

이상의 관계에서 ΔG 는 가스분압과 선형관계를 가지게 된다. 그림 3은 이러한 상관관계를 나타낸다. 또한 이 그림의 기울기 (A) 및 절편 (B)으로부터 식 (7)의 A와 B를 구할 수 있으며, 이들의 상관관계로부터 MCFC 운전조건에서의 액상의 물질전달에 기인한 과전압을 추정할 수 있다.

$$\eta_{ca,L} = 66.0 \text{ mV} \quad [11]$$

따라서 MCFC의 운전조건에서의 과전압을 각 저항요소의 합으로 추정할 수 있다. 표 1은 anode 및 cathode 각 이용율 조건에서의 정상분극법에 의해 구한 총 과전압과 본 연구의 ISA법에 의해 구한 각 과전압의 합을 나타내고 있다. 여기서 내부저항은 mOhm meter를 이용하였다. 조금의 오차는 있지만 매우 근접한 과전압 값을 나타내는 것으로부터 MCFC의 과전압이 주로 액상 및 기상에서의 물질전달에 기인하여 발생함을 알 수 있다.

4. 결론

ISA법을 이용하여 MCFC의 과전압을 해석한 결과, anode 반응은 주로 기상의 물질전달 율속과정에 의해 일어남을 알았고, cathode 반응은 액상과 기상의 물질전달 율속과정에 있음을 알았다. 또한 이 ISA법은 이들 과전압을 정량적으로 나타내 이들 과전압의 합이 전체 과전압과 일치하는 것을 보여주었다.

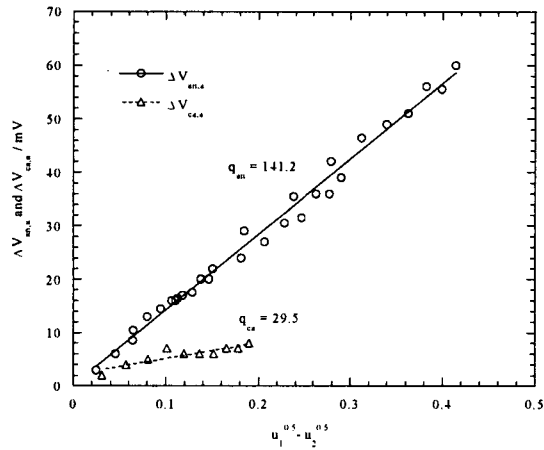


Fig.1. Relation of Eq. (3) at anode and cathode with ISA measurement at 923K, 1 atm, $u_{f,1}=0.2, 0.4, 0.6$ for q_{an} and $u_{ox,1}=0.4$ for q_{ca} with N_2 addition rate = 0.1-1 slm.

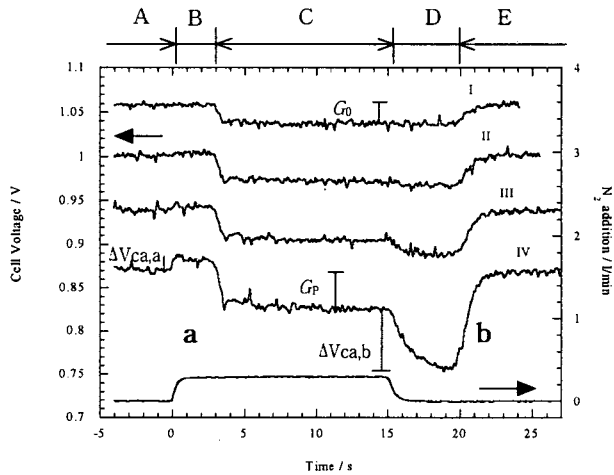


Fig. 2. Effect of current density on cathodic results of ISA measurement at constant anodic flow rate of 0.759 slm, 923K, 1atm. I:0, II:5, III:10, IV:15 A

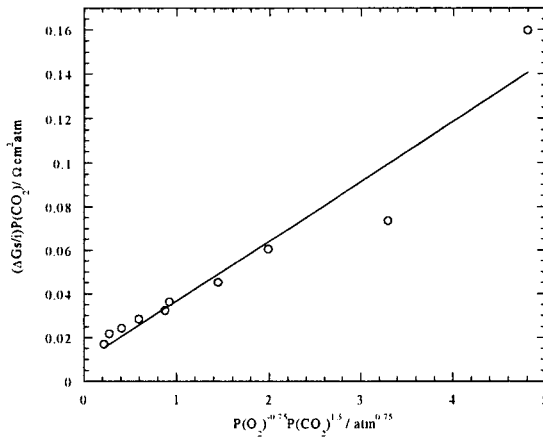


Fig.3. Relation of cathodic overvoltage estimated by the ISA measurement to partial pressure of oxygen and CO₂ according to Eq. (7) at 923K, 1atm.

Table.1. Comparison of total overvoltage measured by SSP ($\eta_{T,SSP}$) and sum of each overvoltage obtained by ISA ($\eta_{T,ISA}$).

	$u_f = 0.2$	$u_f = 0.4$	$u_f = 0.6$
$\eta_{T,SSP}$ (mV) at $u_{ox} = 0.4$	185.0	206.0	234.0
η_{IR} (mV)	53.3		
$\eta_{ca,G}$ (mV) at $u_{ox} = 0.4$	18.7		
$\eta_{ca,L}$ (mV)	66.0		
η_{an} (mV)	61.2	86.5	106.0
$\eta_{T,ISA}$ (mV) (= $\eta_{IR} + \eta_{ca,G} + \eta_{ca,L} + \eta_{an}$)	199.2	224.5	244.0
	$u_{ox} = 0.2$	$u_{ox} = 0.4$	$u_{ox} = 0.6$
$\eta_{T,SSP}$ (mV) at $u_f = 0.2$	177.0	182.0	192.0
η_{IR} (mV)	53.3		
$\eta_{ca,G}$ (mV)	12.0	16.9	38.5
$\eta_{ca,L}$ (mV)	66.0		
η_{an} (mV) at $u_f = 0.2$	61.2		
$\eta_{T,ISA}$ (mV) (= $\eta_{IR} + \eta_{ca,G} + \eta_{ca,L} + \eta_{an}$)	192.5	197.4	219.0

<참고문헌>

1. C.-G.Lee, H. Nakano, T. Nishina, I. Uchida and S. Kuroe, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2747 (1998).
2. H. Morita, Y. Mugukura, Y. Izaki, T. Watanabe and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1511 (1998).