

용융탄산염형 연료전지에서 미세 압력변화를 이용한
전극반응 특성 해석

**Electrode Reaction Characteristics with Slight Pressure Change
in a Molten Carbonate Fuel Cell**

전력연구원

이충곤, 임희천

1. 서론

용융탄산염형 연료전지(MCFC)는 고온에서 용융되는 고부식성의 용융탄산염을 전해질로 사용함에 따라 연료전지의 성능을 결정하는 전극반응에 대한 검토가 충분히 이루어지지 않아 왔다. 최근 저자들은 전지에서의 전극반응을 반응물의 유량변화를 통해 해석하는 방법을 제안하였다[1]. 이 방법은 불활성 가스 계단형 첨가법 (Inert Gas Step Addition, ISA)으로 명명되었으며, 전지로부터 일정거리 앞에서 불활성 가스를 첨가하여 이때 발생하는 반응물의 유량변화에 의한 과전압 변화를 관찰하는 방법이다. ISA법으로부터 MCFC의 anode 반응은 주로 기상의 물질전달이 지배하는 반응이며, cathode 반응은 기상과 액상의 물질전달이 영향을 미치는 반응임을 알았다. 그러나 ISA법에서 반응물유량 증가시에 가스압력의 변화가 발생할 것이며, 이러한 압력변화가 액상전해질로 밀폐되는 MCFC의 경우, 전해질의 이동을 유발하여 반응표면적의 변화 등으로 과전압의 변화가 일어나는 것을 가정할 수 있다. 본 연구에서는 미세압력 변화법으로 ISA 및 수두(Water Head, WH)법을 고안하여 압력변화시에 각기 상반되는 유량변화를 통해 과전압에 대한 압력 및 유량변화의 영향을 검토하였다.

2. 실험

미세 압력변화법으로 ISA 및 WH법을 이용하였다. ISA법은 전지로부터 약 1.5 m 앞에 불활성가스 도입구를 설치하여 일정량의 불활성가스를 주입하여 압력변화를 유발하였다. 이 경우 불활성가스로 질소를 사용하였다. WH법은 전지의 가스출구를 물속에 담귀, 담근 깊이에 따라 압력을 인가하는 법이다. WH법을 이용하여 전극에 인가한 압력은 25 mmH₂O에서 75 mmH₂O 였다. 이 두 방법에서 전극에 걸리는 압력은 전지로부터 약 1 m 전방에 설치한 전자식 압력계를 이용하여, 반응물의 유량변화는 출구측에 설치한 유량계를 통하여 오실로스코프로 전압, 반응물 유량, 질소 유량 및 압력을 동시에 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

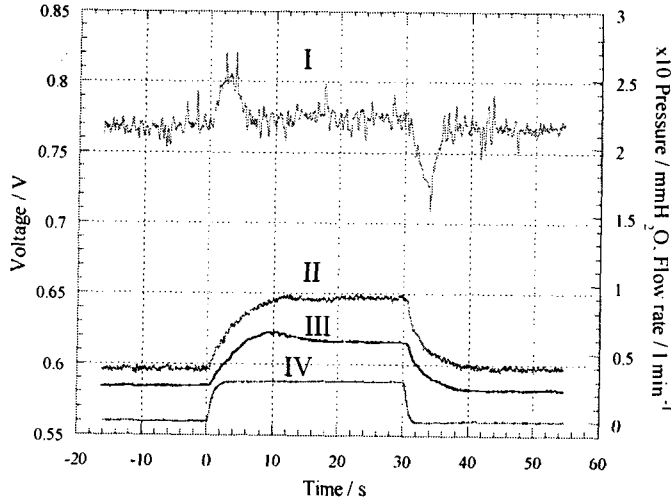


Fig. 1. Effect of nitrogen addition (0.3 l/min) on the voltage (I), pressure (II), and outlet flow rate (III) of the anode with nitrogen addition (IV) at 923K, 1 atm, 150 mA/cm², $u_f=0.6$, and $u_{ox}=0.4$.

그림 1은 anode 이용율 0.6, cathode 이용율 0.4, 전류밀도 150 mA/cm²의 조건에서 anode에 질소를 0.3 l/min 첨가한 경우의 ISA법의 측정 결과이다. 질소 첨가 신호(IV)에 따라 전압(I), 압력(II), 출구유량(III)의 변화가 관찰된다. ISA법의 특성상, 질소첨가에 따라 질소도입구와 전지사이의 공간을 흐르던 반응물이 첨가된 질소에 의해 밀려, 순간적으로 전지내의 반응물 유량 증가가 발생한다. 반대로 질소 첨가가 중지되면 전지를 통과하는 전체유량이 감소하며, 질소도입구와 전지사이에 남아있던 질소가 전지를 통해 배출되게 되므로 순간적인 반응물 유량저하가 발생한다. 이러한 반응물의 유량변화에 의해 과전압의 변화가 발생하고, 따라서 전(I)과 같은 전압변화가 발생하게 된다. 여기서 출구유량(III)은 반응가스와 질소가스의 유량의 합으로 총유량의 변화만을 나타내고 있다. 질소도입시에 압력(II)과 출구유량(III)의 완만한 증가가 관찰되는데, 이것은 anode에 존재하는 가습기 공간에 의한 것으로 생각된다. 즉 상당한 크기의 공간이 존재함에 따라 질소도입시 anode 가스가 압축되어 출구유량 및 압력에 천천히 반영되기 때문으로 생각된다.

그림 1의 압력변화로부터 0.3 l/m의 질소첨가에 의해 anode에서의 압력변화는 약 5 mmH₂O 인 것을 알 수 있다. 서론에서 언급한 바와 같이 질소첨가에 의해 압력상승이 발생할 수 있고, 이 압력상승에 의해 매트릭스에 존재하는 전해질이 반대편 전극쪽으로 이동하게 되어 전극의 반응면적에 변화를 초래하여 과전압의 변화가 발생하는 것을 가정할 수 있다. 이에 따르면 질소첨가에 따라 압력이 상승, anode의 반응표면적의 증가에 의해 과전압이 감소하여 전압상승이 발생하는 것을 생각할 수 있다.

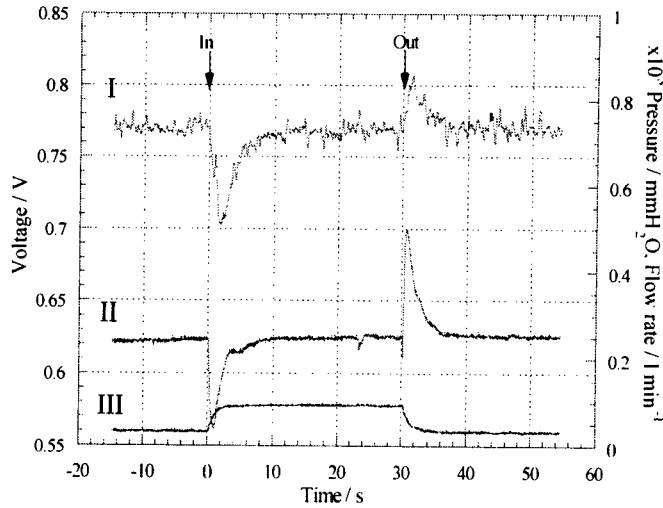


Fig. 2. Effect of a 50 mmH₂O of water head on the voltage (I), outlet flow rate (II) and pressure (III) of the anode at 923K, 1 atm, 150 mA/cm², $u_f=0.6$, $u_{ox}=0.4$.

압력과 유량의 과전압에의 영향을 검토하고자 미세압력 변화 방법으로서 수두(Water Head, WH)법을 고안하였다. WH법은 가스출구를 물속에 담귀 수두를 인가하는 방법으로 담그는 깊이에 의해 전극에 인가하는 압력을 조절할 수 있다. 그림 2는 anode 이용율 0.6, cathode 이용율 0.4, 전류밀도 150 mA/cm² 조건에서 anode에 수두를 50 mmH₂O 인가한 경우의 전압(I), 출구유량(II) 및 압력(III)의 변화를 나타내고 있다. 그림 2의 출구유량(II) 변화에서 알 수 있듯이 WH법은 두개의 유량변화 피크를 나타내는데, 먼저 수두를 가하는 경우에는 anode를 흐르던 가스가 수두에 의해 순간적으로 압축되면서 부피감소가 발생하여 유량감소가 발생하나, 뒤이어 공급되는 가스에 의해 채워지게 되므로 유량은 원래의 값으로 되돌아가게 된다. 반면에 수두를 제거하는 경우에는 압력이 줄어들게 되어 anode를 흐르던 가스가 팽창하게 되어 순간적인 유량증가가 발생하나 팽창된 부분이 배출된 후에는 다시 원래의 유량으로 되돌아가게 된다. 따라서 ISA법과 WH법은 동일한 압력상승에 대해 반응물의 유량변화가 반대로 나타나는 특성을 가지게 된다.

과전압의 변화가 압력변화에 영향을 받는다고 가정하면, 동일한 압력변화에 대해 유사한 과전압의 변화가 발생할 것으로 생각할 수 있다. 그러나 그림 1과 2의 결과로부터 압력증가시에 ISA법과 WH법의 전압변화가 상반되게 나타나는 것을 알 수 있다. 즉 ISA법은 압력증가시에 과전압이 감소하여 전압증가가 나타나고, WH의 경우는 과전압이 증가하여 전압감소가 발생하게 된다. 특히 WH의 경우에 전압변화가 유량변화와 일치하는 거동을 보이고 있다. 이상의 결과로부터 MCFC의 과전압이 압력보다는 유량에 의존하는 것을 알 수 있다.

Cathode의 경우에도 ISA법과 WH법에서 압력증가에 대해 상반되는 전압변화가 관찰되어 cathode의 경우에도 과전압이 유량에 의존하는 것을 알 수 있다. 그리고 WH의 측정결과

cathode의 과전압이 유량감소에 크게 의존하는 특성을 보였다. 이것은 cathode의 물질전달 특성을 반영한 것으로서, 기상과 액상의 물질전달 과정이 영향을 미치는 계로서 유량감소시에 기상 및 액상의 물질전달 저항이 증가되어 과전압 증가가 현저하나, 유량증가시에는 주로 기상의 물질전달 저항만이 감소되어 과전압 감소가 작기 때문으로 생각된다.

4. 결론

ISA법과 WH법은 압력증가에 대해 상반되는 전압변화 특성을 보이며, 특히 전압이 유량에 의존하는 특성을 명확히 보여, MCFC의 전극반응이 압력보다는 유량변화에 크게 의존하는 것을 알 수 있었다.

<참고문헌>

1. C.-G. Lee, B.-S. Kang, H.-K. Seo, H.-C. Lim, J. Electroanal. Chem., 540 (2003) 169.