

연료극지지 평판형 고체산화물 연료전지 내에서의 전기 및 물질전달에 대한 간략화된 저항 네트워크 계산

이현재[†] · 남진현* · 김찬중**

Simplified Resistor Network Calculation for Electrical and Mass Transport in Anode-Supported Planar Solid Oxide Fuel Cell

Hyun Jae Lee, Jin Hyun Nam, and Charn-Jung Kim

Key Words : Solid Oxide Fuel Cell (SOFC, 고체산화물 연료전지), Network Calculation (네트워크 계산), Interconnect (접속자), Contact Resistance (접촉 저항)

Abstract

A simplified resistor network model for electrical and mass transport in anode-supported planar solid oxide fuel cell (SOFC) was constructed in order to investigate the effect of interconnect rib geometry on the cell performance. For accurate potential calculation, activation and concentration over-potentials at the electrode/electrolyte interfaces were fully considered in this calculation. When contact resistance was not considered, the optimum interconnect rib length were calculated to be 0.1~0.2 mm for 2 mm half unit cell for given operation conditions and properties. However, with realistic contact resistance, the interconnect rib length should be increased to provide larger contact area and thus to obtain better performance.

1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC)는 전극에서의 연료와 산화제의 전기화학적 직접결합을 통해 전력을 생산하는 에너지변환 장치이다^[1]. 최근 들어 기계적인 혹은 봉합상의 문제에도 불구하고 전극지지 평판형 SOFC에 대한 관심과 연구가 활발하게 진행되고 있다^[2,3]. 고온(1000°C)에서 작동되는 전해질지지 SOFC와 다르게, 연료극(산화전극, anode) 혹은 공기극(환원전극, cathode)지지 SOFC의 경우 비교적 낮은 온도(800°C)에서 작동될 수 있다. 높은 전력밀도와, 낮은 작동온도에 따른 상대적으로 낮은 재료비는 전극지지 평판형 SOFC의 대표적인 장점이다. 공기극에 비교하여 연료극의 상대적으로 낮은 활성화손실 및 저항손실을 고려해 볼 때, 연료극지지 SOFC가 성능면에서 더 유리하다.

연료극지지 평판형 SOFC는 상대적으로 두꺼운 공기극(약 1 mm Ni/YSZ), 매우 얇은 고체전해질(약

10 μm YSZ), 연료극(50~100 μm LSM 또는 LSM/YSZ), 그리고 전류포집과 동시에 기상의 연료와 산화제를 분배하는 분리판(bipolar plate)으로 구성된다. 두꺼운 전극은 전기화학적 활성화손실(과전위)을 낮추고 전극 내부에서의 연료의 개질을 촉진시키기도 하지만, 반면에 연료와 산화제의 전극/전해질 경계로의 전달을 방해하기도 한다. 이러한 상충되는 효과로 인해 전극구조에 대한 기하설계는 SOFC의 성능을 좌우하는 중요한 부분이다.

본 연구는 간략화된 저항 네트워크 모델을 이용하여 연료극지지 평판형 SOFC 내의 전기 및 물질전달 현상을 해석하였다. 네트워크 계산을 통해 접속자(interconnect)의 기하형상에 따른 연료전지의 성능변화를 고찰하고, 연료전지의 성능향상을 위한 접속자의 기하형상에 대해 연구하였다. 비록 본 연구에 매우 단순화된 모델을 사용되었지만, SOFC 해석에 있어서 중요한 대부분의 사항을 고려하고 있다. 따라서, 본 연구는 접속자의 최적형상설계에 필요한 자료를 제시할 뿐 아니라, 연료전지의 수치해석에 처음 접하는 연구자들에게 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

[†] 서울대학교 기계항공공학부 대학원

E-mail : rhee3010@snu.ac.kr
TEL : 02-880-1656

* (주)일신랩

** 서울대학교 기계항공공학부

2. 해석

2.1 해석영역

Fig. 1(a)에 연료극지지 평판형 SOFC의 대표적인 형상을 제시하였다. 연료와 산화제 기체의 균등한 배분을 위하여 분리판은 여러 개의 채널(channel)로 구성되며, 전자의 전달을 위하여 전극과 직접 접촉하는 접속자(interconnect rib)의 형태를 가진다. Fig. 1(a)에서 보여지듯이 SOFC는 채널과 접속자가 반복되는 구조를 가지므로 점선으로 표시된 부분만을 해석영역으로 설정하였다. Fig. 1(b)에 해석영역의 상세한 그림이 전자, 이온, 연료 및 산화제 기체의 전달경로와 함께 제시되어 있다.

그림에서 전극/전해질 경계는 전달특성에 따라 채널 밑(under channel)과 접속자 밑(under rib)으로 구분될 수 있다. 채널 밑은 연료나 산화제의 물질 전달 경로가 짧고 대신에 전자전달 경로 길다. 반대로 접속자 밑의 경우 전자전달 경로가 짧는데 비해 물질전달 경로가 길다. 전달경로의 길이가 전달저항과 비례함을 상기할 때, 두 부분의 작동 특성이 매우 다를 것을 예측할 수 있다.

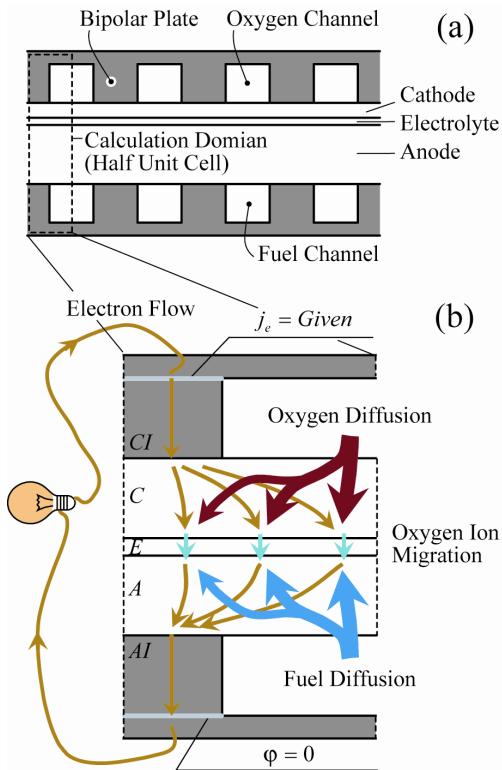


Fig. 1 A schematic of a typical anode-supported planar SOFC; (a) single cell configuration overview, and (b) calculation domain details with various transport paths

2.2 저항 네트워크 모델

Fig. 1의 해석영역을 토대로, 전하 및 물질전달

해석을 위한 저항 네트워크의 구성방식을 Fig. 2에 제시하였다. 그림에서 Fig. 1(b)의 전체 셀과는 다르게 공기극에서의 전달현상만이 고려되었음을 알 수 있다. 이것은 연료극의 두께가 상당히 크고 또 확산계수 및 전자전도도가 매우 커서 1차원 해석만으로도 충분히 정확한 결과를 얻을 수 있기 때문이다. 본 접근방식의 타당성은 뒤에서 연료극 해석과 전체 해석과의 비교를 통해 검증하기로 한다.

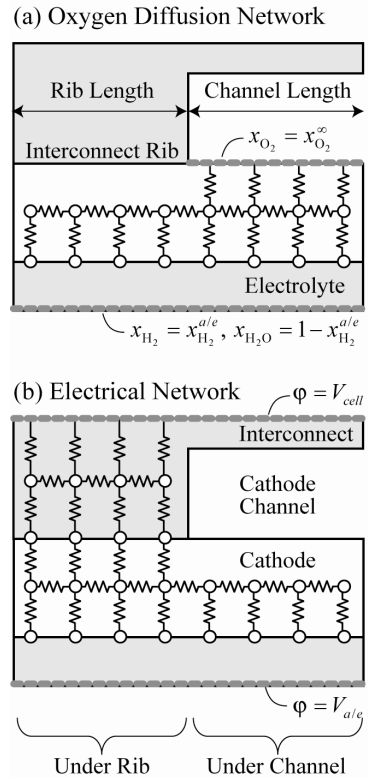


Fig. 2 Two networks for electrical and mass transport in cathode only model for anode-supported planar SOFC; (a) oxygen diffusion network, and (b) electrical network

Fig. 2에서 보여지듯이 저항 네트워크 계산은 변수가 정의되는 각각의 절점과 절점 사이를 연결하는 전달저항을 통해 해석된다. 예를 들어 주어진 절점 i 에서의 전하의 생성 및 소멸이 없다면 전하의 보존(Kirchhoff's law)에 의해 이웃 절점 j 로의 전류($I_e^{i \rightarrow j}$)의 합은 0이다. 즉,

$$\sum_j I_e^{i \rightarrow j} = 0. \tag{1}$$

이때 전류밀도의 구성방정식으로부터 $I_e^{i \rightarrow j}$ 는 전기전도도(σ_e), 전달단면적(A_{cs}), 전달경로의 길이(L)의 함수로 다음과 같이 정리된다.

$$I_e^{i \rightarrow j} = \frac{\sigma_e A_{cs}}{L} (\varphi_i - \varphi_j) = \frac{(\varphi_i - \varphi_j)}{\frac{L}{\sigma_e A_{cs}}} = \frac{(\varphi_i - \varphi_j)}{R_{e,i-j}} \quad (2)$$

여기서 $R_{e,i-j}$ 는 절점 i 와 j 간의 전하전달에 대한 전달저항이다.

마찬가지로 산소기체의 질량보존 때문에, 절점 i 에서 인접한 절점 j 로의 확산량($N_{O_2}^{i \rightarrow j}$)의 합이 0이 된다.

$$\sum_j N_{O_2}^{i \rightarrow j} = 0 \quad (3)$$

공기극에서의 산소의 확산유속(n_{O_2})은 반응에 참여하지 않는 질소가 정체되어 있고, 또 Knudsen 확산의 영향이 크지 않으므로 다음과 같다^[5,6].

$$n_{O_2} = \frac{-c_t D_m}{1 - x_{O_2}} \nabla x_{O_2} = c_t D_m \nabla \ln(1 - x_{O_2}) \quad (4)$$

여기서, c_t 는 전체 몰농도, x_{O_2} 는 산소의 몰분율, 그리고 D_m 은 유효확산계수^[7,8]를 나타낸다. 따라서 절점 i 에서 인접한 절점 j 로의 산소 확산량($N_{O_2}^{i \rightarrow j}$)은

$$\begin{aligned} N_{O_2}^{i \rightarrow j} &= \frac{c_t D_{m,O_2} A_{cs}}{L(1 - \bar{x}_{O_2})} (x_{O_2,i} - x_{O_2,j}) \\ &= \frac{(x_{O_2,i} - x_{O_2,j})}{\frac{L(1 - \bar{x}_{O_2})}{c_t D_{m,O_2} A_{cs}}} = \frac{(x_{O_2,i} - x_{O_2,j})}{R_{O_2,i-j}} \end{aligned} \quad (5)$$

이 되며, \bar{x}_{O_2} 는 절점 i 와 j 에서의 산소의 평균 몰분율이다. 다음의 Table 1에 네트워크 계산을 위한 전달저항에 대한 정의를 나타내었다.

Table 1 Definition of transport variables and resistances

Transport Quantity	Potential	Resistance
Electron/Ion	φ	$\frac{L}{\sigma_e A_{cs}}$
Oxygen	x_{O_2}	$\frac{L(1 - \bar{x}_{O_2})}{c_t D_{m,O_2} A_{cs}}$

Hydrogen

x_{H_2}

$$\frac{L}{c_t D_{m,H_2} A_{cs}}$$

2.3 경계조건

본 연구에서는 채널/전극 경계에서의 표면물질 전달저항이 다공성 전극 내부를 통한 확산저항에 비해 작으므로 무시하였다. 즉, 채널/전극 경계에서는 연료 및 산화제의 농도가 일정하게($x_i = x_i^\infty$) 가정하였다. 전극/전해질의 접촉절점에서는 전하/질량 보존의 상관식이 성립하여야 한다. 즉 공기극에서 전해질로 들어가는 전류량($I_e^{c \rightarrow e}$)과 전해질로 확산되는 산소량($N_{O_2}^{c \rightarrow e}$)과의 관계는

$$I_e^{c \rightarrow e} = -4FN_{O_2}^{c \rightarrow e} \quad (6)$$

이고, 여기서 F 는 Faraday 상수(96,485 C/mole)이다. 마찬가지로, 연료극에서 전해질로 들어가는 전류량($I_e^{a \rightarrow e}$)은 연료극에서 전해질로 확산되는 수소량($N_{H_2}^{c \rightarrow e}$)과 비례하여 다음과 같다.

$$I_e^{a \rightarrow e} = 2FN_{H_2}^{a \rightarrow e} \quad (7)$$

불투과면과 대칭면에 대해서는 확산이 불가능하므로 확산에 대한 네트워크 절점을 설정하지 않았다. 마찬가지로 전류가 대칭면 혹은 비전도면을 통하여 전달되지 않으므로 이 영역에 대한 네트워크는 고려되지 않는다.

전류전달에 있어 가장 중요한 경계조건은 공기극/전해질 경계(c/e)에서의 조건이다. 공기극/전해질 경계서는 전위는 농도 과전위의 형태로 산소의 확산과 물리적으로 연결되어 있다. 즉, 전기화학반응의 불균형으로 인해 연료전지의 한 부분에서 많은 전류가 흐를 때 다른 부분보다 더 큰 활성화 손실이 나타나는 것은 자명하다. 또한 이 부분에서는 확산량의 부족으로 인한 산소의 소진을 가져오므로 농도 과전위에 의한 부가적인 전위손실이 생길 것이다. 따라서, 공기극/전해질 경계에서의 경계조건은

$$\varphi_{c/e} = \varphi^* - \frac{R_g T}{4F} \ln \left(\frac{x_{O_2}^{c/e}}{x_{O_2}^\infty} \right) - \eta_{act} \quad (8)$$

이 된다. 여기서 φ^* 는 공기극/전해질 경계에서 전해질 측면의 전위로 개회로 전위(φ^0)에 연료극(η_A) 및 전해질(η_E)에서의 전위손실을 뺀 값이

다($\varphi^* = \varphi^o - \eta_A - \eta_E$). 식 (8)의 마지막에 표시된 η_{act} 은 전류밀도에 비례하는 활성화 과전위 또는 활성화 손실을 의미하며, Tafel 식에 의해 다음과 같이 교환전류밀도($i_{e,0}$)와 전달계수(α)의 함수로 정의된다.

$$\eta_{act} = -\frac{R_g T}{4\alpha F} \ln i_{e,0} + \frac{R_g T}{4\alpha F} \ln i_e = a + b \ln i_e. \quad (9)$$

교환전류 밀도값이 0.06 A/cm^2 (600 A/m^2) 이고 전달계수가 0.9인 경우 식 (9)는 다음과 같다.

$$\eta_{act} = 0.0653 + 0.0232 \ln i_e \quad (i_e = \text{A} / \text{cm}^2). \quad (10)$$

3. 결 과

3.1 기초계산

우선 연료극지지 평판형 SOFC의 작동특성을 살펴보기 위하여 Table 2에 제시된 형상 및 물성을 가지고 해석을 수행하였다. 비선형 방정식의 수치계산은 Kaviani^[4]에 포함되어 있는 SOPHT 프로그램을 사용하여 수행하였다. 기초계산 중에 연료극만을 고려한 해석과 전체를 고려한 저항 네트워크 해석을 비교/검증하여 두 해석이 거의 동등한 결과를 얻음을 확인하였다.

Table 1 Properties and geometric parameters of anode-supported planar SOFC used in this study

T	1000 K	$x_{O_2}^\infty$	0.21
P	1 atm	$x_{H_2}^\infty$	0.9
L_{rib}	1 mm	$i_{e,0}$	600 A/m^2
L_{ch}	1 mm	$\sigma_{e,cat}$	12800 S/m
H_{cat}	$50 \mu\text{m}$	$\sigma_{e,ele}$	1.123 S/m
H_{ele}	$10 \mu\text{m}$	$\sigma_{e,ano}$	30300 S/m
H_{ano}	$750 \mu\text{m}$	$\sigma_{e,int}$	1670000 S/m
H_{ch}	1 mm	D_{m,O_2}	$0.1076 \text{ cm}^2/\text{s}$
H_{int}	2.5 mm	D_{m,H_2}	$0.4915 \text{ cm}^2/\text{s}$

Fig. 3에서 전류 대 전위, 전류 대 전력밀도의 관계를 도시하였다. 4개의 수평으로 나열되어 있는 절점(접속자 밀 2개, 채널 밀 2개)으로 구성된 전체를 고려한 네트워크는 음의 산소 물분율에 기인하는 절단오차로 인해 계산이 중간에 멈추게 되었

다. 반면, 공기극 부분만 해석했을 경우, 그림과 같이 전위가 0에 도달할 때까지 완전한 결과 데이터를 얻을 수 있었다. 실제로는 유동방향에 따른 연료/산화제 이용으로 인한 농도손실로 인해 가용 전위가 더 낮아질 것이라 추측된다.

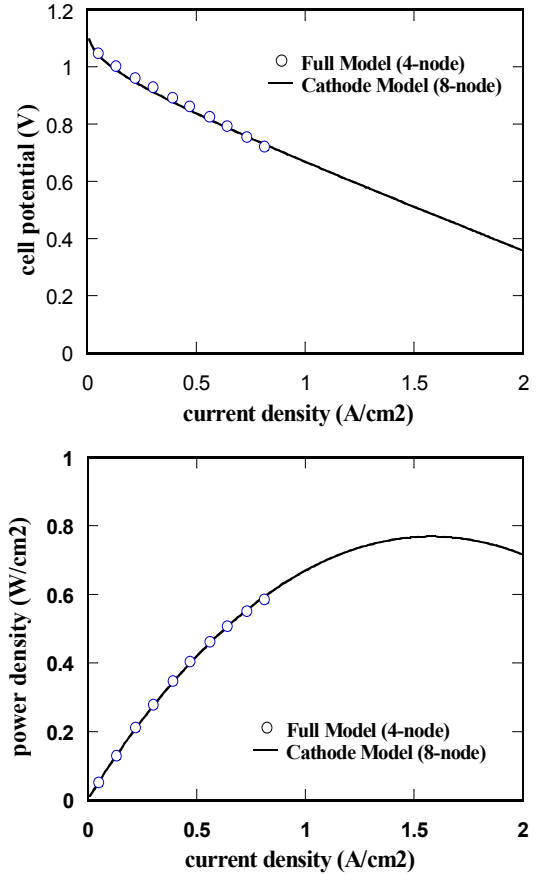


Fig. 3 The results of performance evaluation of the model planar SOFC

접속자 밀과 채널 밀에서의 평균 국부 전류밀도를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 접속자 밀에서의 국부 전류밀도는 채널 밀의 전류밀도에 비해 매우 작으며, 전체 전류밀도가 커질 경우 무시할 수 있음을 알 수 있다. 이는 접속자의 기하형상이 접속자 밀으로 산소가 확산되는 것을 방해한 결과이며, 결국 접속자의 길이를 최적화 하는 것이 전기화학 반응의 효율을 향상시키는 중요한 요소라는 사실을 인식시켜 준다. 접속자 밀으로의 물질전달의 비효율성은 Fig. 5에서 제시된 전류밀도 대 산소 물분율 그래프를 통해서도 관찰할 수 있다. 증가하는 물질전달 저항은 접속자 밀의 산소 물분율을 급격히 낮추며, 이는 농도 과전위를 크게 증가시키게 된다.

3.2 접촉자 형상의 최적화

3.1절을 참고하여, 공기극 영역의 접촉자 길이에 따른 성능의 변화를 수치해석 하였다. 먼저, Fig. 6는 접촉자의 전도도가 12800 S/m일 경우에 대한 결과이다. 접촉자 길이의 최적값은 0.1 ~ 0.2 mm임을 알 수 있다. 다음으로, 세라믹 접촉자의 일반적인 전도도인 200 S/m을 기준으로 길이에 따라 계산을 반복하여 Fig. 7과 같은 결과를 얻었다. 접촉자의 전도도가 낮아지면 접촉자 길이의 최적값은 커지는데 이는 과도한 저항손실 없이 전류 전도를 향상시키기 위한 상보적인 경향으로 해석된다.

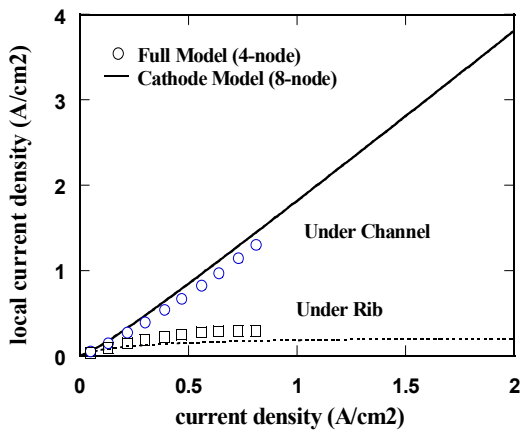


Fig.4 Averaged local current densities underneath the rib and under the channel

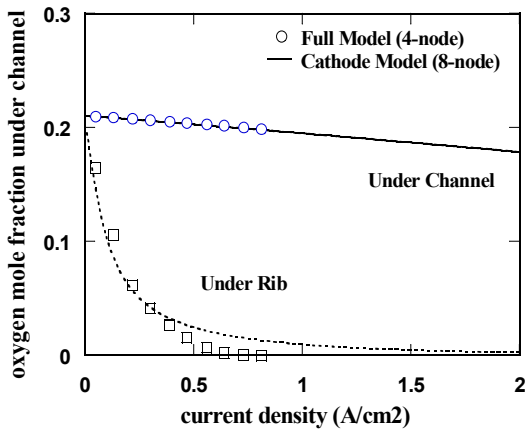


Fig. 5 Averaged mole fractions of oxygen underneath the rib and under the channel

한편, Fig. 6에서와는 달리, 동일 전류 밀도에서 채널 길이 변화에 따른 전력밀도 및 전위변화가 비례하지 않는다는 점에서, 낮은 저항의 접촉자가 어느 정도 이상의 길이를 가지면 연료 혹은 산소의 유동 방향까지도 고려해야 할 것이다.

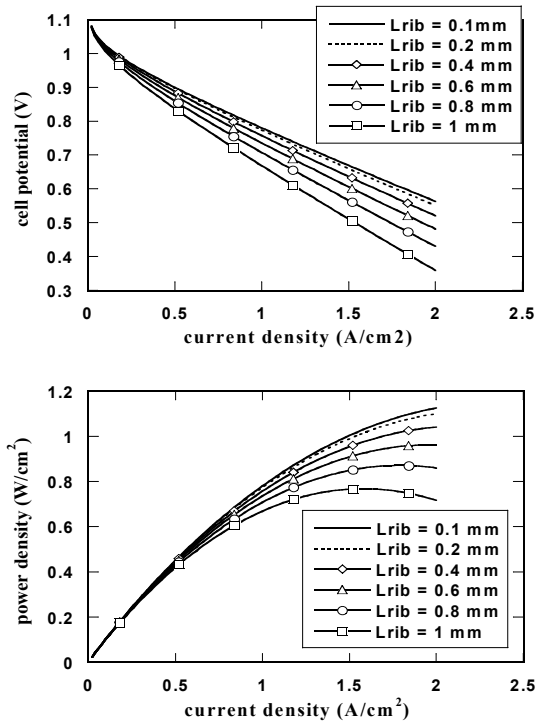


Fig. 6 The effect of length of interconnect rib on the performance of planar SOFC with high interconnect conductivity

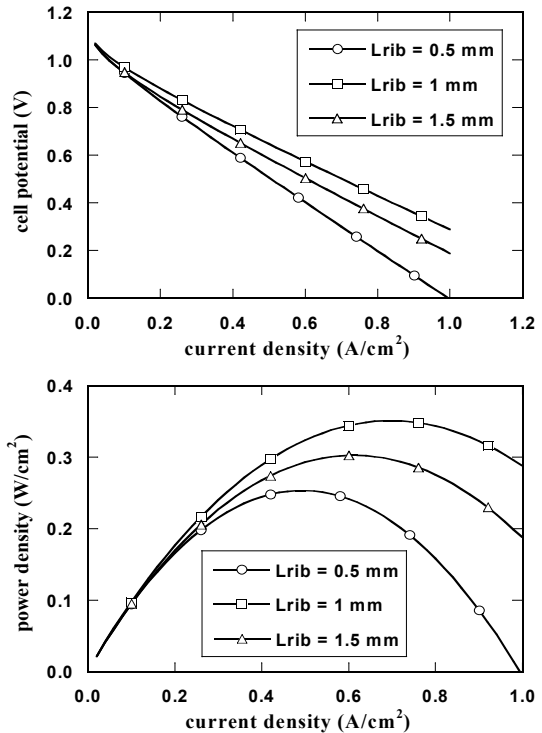


Fig. 7 The effect of length of interconnect rib on the performance of planar SOFC with low interconnect conductivity

3.3 접촉저항의 영향

열에너지 이동과 관련된 접촉 저항에 관한 모델은 몇 가지 알려진 바 있으나, 전기적인 관점에서의 접촉저항에 관한 모델은 드물다. 일반적으로 열 접촉 저항은 표면 거칠기, 접촉 재료의 경도, 두 표면 사이의 간극을 채우는 물질 및 접촉 압력 등과 관계가 있는 것으로 알려져 있다.

$$A_k R_k \equiv \left(\frac{L}{k_c} \right) = f \left(\langle \delta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}, p_c, E, \nu_p, \dots \right) \quad (12)$$

위의 관계식은 열 접촉 저항에 관한 관계식^[4]으로, $A_k R_k$ 은 전도 비접촉저항(area specific thermal contact resistance)을 의미하며, 금속에 따라 $10^2 \sim 10^4 \Omega\text{-m}^2$ 의 값을 가진다.

SOFC의 구성 요소 사이에서의 전기 접촉 저항을 측정된 데이터에 의하면, 금속 접촉자를 가진 비교적 낮은 온도(800°C)에서 작동하는 SOFC의 경우 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6} \Omega\text{-m}^2$ 이며, 이는 전해질의 비저항(area specific resistance)의 15~50%이다. 실험 및 이론적인 정보가 부족하지만, R_{cr} 을 공기극/접속자 및 연료극/접속자 사이에서의 비접촉저항(area specific contact resistance)으로 정의하자. 이를 네트워크 모델에 적용시킨 결과는 Fig. 8과 같다. 동일 전류밀도에서, 비접촉저항이 $10^{-7} \Omega\text{-m}^2$ 보다 작으면 전력 밀도의 변화는 무시할 수 있다.

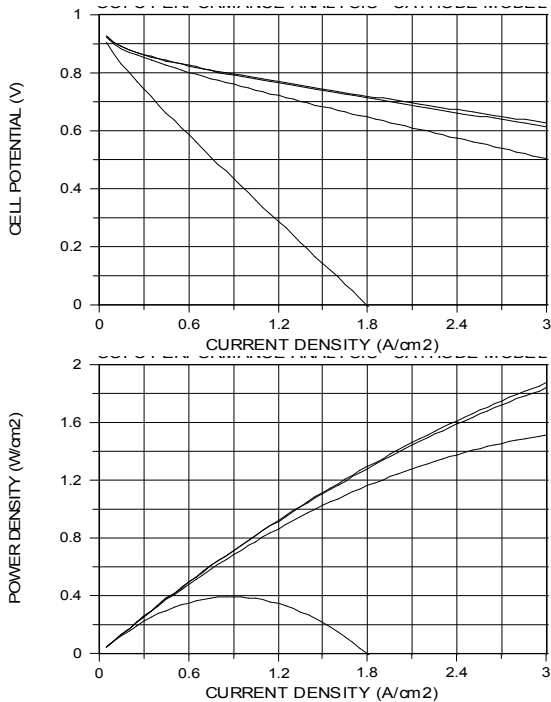


Fig. 8 Effect of area specific contact resistance on SOFC performance. From worse to better performance, R_{cr} are $10^{-5} \Omega\text{-m}^2$, $10^{-6} \Omega\text{-m}^2$, $10^{-7} \Omega\text{-m}^2$, and $10^{-8} \Omega\text{-m}^2$.

4. 결론

지금까지 공기극 영역을 중심으로 저항 네트워크의 설정을 통해 접속자 길이의 최적값을 모색해 보았다. 연료전지의 상용화에 있어서 가장 중요한 것은 원가의 절감과 동시에 낮은 온도에서의 우수한 성능이다. 이를 위해 앞서 연구한 접속자 길이의 최적화뿐만 아니라, 접속자와 공기극 사이의 각도, 접속자의 기공도(porosity) 등에 관한 추가적인 연구가 실제의 최적화된 기하수치 모색을 위해 필요하겠다.

이와 더불어 SOFC 성능에 영향을 주는 요소로서, 전극과 접속자 사이의 전기적 접촉 저항에 관한 계수변화 연구(parametric study)를 하였으며, 접촉 저항이 클 경우, 접속자의 크기가 너무 작으면 성능 면에서 불리하다는 사실도 알 수 있었다. 물론 전체 저항을 볼 때, 전기적 저항과 더불어 물질 전달에 대한 저항 및 그 영향도 반드시 고려되어야 할 것이다.

5. 후기

본 논문은 마이크로 열 시스템 연구센터(ERC)의 지원 하에 작성되었다.

참고문헌

- (1) Larminie, J. and Dicks, A., 2000, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, New York.
- (2) Virkar, A.V., Chen, J., Tanner, C.W., and Kim, J.-W., 2000, "The role of electrode microstructure on activation and concentration polarization in solid oxide fuel cell," *Solid State Ionics*, Vol. 131, pp. 189-198.
- (3) Ferguson, J.R., Fiard, J.M., and Herbin, R., 1996, "Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 58, pp. 109-122.
- (4) Kaviany, M., 2002, *Principles of Heat Transfer*, John Wiley & Sons, New York.
- (5) Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N., 2002, *Transport Phenomena*, 2nd Ed., Wiley, New York.
- (6) Taylor, R. and Krishna, R., 1993, *Multi-component Mass Transfer*, Wiley, New York.
- (7) Mezedur, M.M., Kaviany, M., and Moore, W., 2002, "Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity," *AIChE Journal*, Vol. 48, pp. 15-24.
- (8) Kaviany, M., *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, 2nd ed., 1999, Springer, New York.