

Functional Analysis of Electrode and Small Stack Operation in Solid Oxide Fuel Cell

Joongmyeon Bae,[†] Ki Hyun Kim,* Hyunjin Ji,** Jung Hyun Kim,
In Yong Kang, Sungkwang Lim, and Young-Sung Yoo***

Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon 305-701, Korea

*POSCO Technology Research Laboratories, Pohang 790-785, Korea

**Agency for Defense Development (ADD), Daejeon 305-152, Korea

***Korea Electric Power Research Institute (KEPRI), Daejeon 305-380, Korea

(Received August 15, 2006; Accepted October 4, 2006)

고체산화물 연료전지의 전극과 스택운영의 기능적 분석

배중면[†] · 김기현* · 지현진** · 김정현 · 강인용 · 임성광 · 유영성***

한국과학기술원 기계공학과

*POSCO 기술연구소

**국방과학연구소

***한국전력연구원 신기술센터

(2006년 8월 15일 접수; 2006년 10월 4일 승인)

ABSTRACT

This study aims to investigate the functional analysis of anode and cathode materials in Anode supported Solid Oxide Fuel Cell. The concentration polarization of single cell was investigated with CFD (Computational Fluid Dynamics) method for the case of the different morphology by using four types of unit cell and discussed to reduce the concentration polarization. The concentration polarization at anode side effected the voltage loss in Anode supported Solid Oxide Fuel Cell and increased contact areas between fuel gas and anode side could reduce the concentration polarization. For intermediate temperature operation, Anode-supported single cells with thin electrolyte layer of YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) were fabricated and short stacks were built and evaluated. We also developed diesel and methane autothermal reforming (ATR) reactors in order to provide fuels to SOFC stacks. Influences of the H₂O/C (steam to carbon ratio), O₂/C (oxygen to carbon ratio) and GHSV (Gas Hourly Space Velocity) on performances of stacks have been investigated. Performance of the stack operated with a diesel reformer was lower than with using hydrogen as a fuel due to lower Nernst voltage and carbon formation at anode side. The stack operated with a natural gas reformer showed similar performances as with using hydrogen. Effects of various reformer parameters such as H₂O/C and O₂/C were carefully investigated. It is found that O₂/C is a sensitive parameter to control stack performance.

Key words : CFD (Computational Fluid Dynamics), SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia), ATR (Autothermal reforming), GHSV (Gas Hourly Space Velocity)

1. 서 론

고체산화물 연료전지는 연료의 화학에너지를 전기화학 반응에 의해 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치이다. 고체산화물 연료전지는 특성상 세라믹 계열의 물질로 구성되어 있으며 작동온도가 700°C 이상에서 동작하므로 다양한 연료전지 중에서 에너지 효율이 가장 높고, 높은 운전온도의 조건은 자체의 내부개질에 의해 다양한

연료사용이 가능하다. 또한 고온의 배기가스를 이용하여 열병합 발전 시스템 및 가스터빈과의 복합 사이클 구성이 가능하다.¹⁾

초기의 평판형 고체산화물 연료전지의 형태는 전해질을 기반으로 한 전해질 지지형을 이용했다. 전해질 지지형의 경우 전해질의 두께가 다른 요소들을 지지하기 위해서 충분히 두꺼워야 한다. 이는 곧 저항의 증가로 이어지게 되고 충분한 ionic conductivity를 얻기 위해서 900°C 나 1000°C의 고온에서 사용되는 한계를 보였다. 이런 고온의 작동 환경은 고온에서 열적 저항성 및 충분한 전도도를 보이기 위해 고가의 interconnect나 manifold와 같은 재료를 사용하게 되었다. 최근에는 연료극을 지지형으로 이

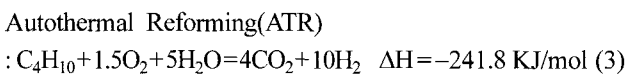
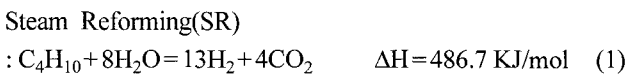
[†]Corresponding author : Joongmyeon Bae
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : +82-42-869-3045 Fax : +82-42-869-8207

용하는 연료극지지체 고체산화물 연료전지(Anode supported Solid Oxide Fuel Cell)가 얇은 전해질 박막을 입히는 기술로 인해 많은 주목을 받고 있다. 얇게 전해질을 증착하는 방법은 치밀하고 마이크로 단위의 세라믹 전해질의 증착이 가능하므로 기존의 8YSZ를 사용하더라도 중-저온형의 온도 범위에서 전해질의 저항을 낮출 수 있는 장점이 있으므로 이는 상용화의 중요한 조건이 된다.²⁾

현재 연료극 지지체형 고체산화물 연료전지의 연료극은 Ytria-Stabilized Zirconia(YSZ)를 기반으로³⁾ Ni/8YSZ형태의 연료극 재료를 사용하고 있다. 이는 연료의 우수한 촉매반응을 일으키며 우수한 전류 집전체로서 사용되고 있다. Ni/YSZ의 전기 전도도는 Ni의 함량에 따라서 증가하며 Ni입자와 YSZ입자의 망사구조에서 전극 반응에 의해 수소에 의해서 환원된 Ni은 생성된 전자와 electronic path의 역할을 하며 8YSZ는 ionic path의 역할을 하게 된다. 그러나 연료극지지체 고체산화물 연료전지의 경우 연료극이 두꺼워 연료유로에서 연료극/전해질 경계면으로 반응가스의 이동이 어려워져 고전류 영역에서 농도분극 저항(concentration polarization resistance)이 크게 증가하는 현상이 발생하게 된다. 이는 때때로 시스템 운전이 심각한 영향을 미칠 수 있어 고효율 연료전지 시스템 제작을 위해 반응물의 농도분극 저항에 대한 연구가 필수적으로 요구된다.

연료전지는 고온에서 작동하기 때문에 다양한 내부개질이 가능하며 또한 외부개질을 이용해서 고체산화물 연료전지와 연동시킬 수 있는 장점이 있다. 개질방법은 다음과 같이 정리 할 수 있다.

촉매를 사용하여 화석연료로부터 수소를 생산하는 개질방법에는 대표적으로 SR(Steam Reforming), POX(Partial Oxidation), ATR(Autothermal Reforming)의 3가지 방법이 있으며, 각각의 화학반응식은 다음과 같다.⁴⁾



ATR반응은 위에서 언급한 SR반응과 POX반응의 조합된 형태로서 연료에 물과 산소를 같이 사용하여 수소를 생산하는 방법이다. ATR 방법은 물과 산소의 양을 조절하여 전체 반응의 흡열 및 발열량을 조절할 수 있으며, 이를 통해 자립 개질기(Self-Sustaining Reformer)를 구성할 수 있다.

본 연구에서는 연료극지지체 고체산화물 연료전지에서 기능적인 분석에 주안점을 두었다. Bipolar 채널을 가진 간단한 단위셀 연료전지 모델을 사용하여 전극의 형

상에 따른 농도분극 저항 변화에 대해 살펴보고 농도분극 저항을 줄일 수 있는 방안에 대해 논의하였으며 5단셀 규모의 연료전지 스택을 이용하여 diesel 및 methane을 이용한 연료개질 반응을 이용해서 H₂O/C, O₂/C 및 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)가 연료전지 스택에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. SOFC의 해석적 모델링

SOFC의 해석적 모델링에서는 연료극 지지체의 다양한 형상을 이용하여 연료극 지지체의 연료극의 형상 및 공기극의 두께에 따른 전력밀도의 분포에 관한 전산해석을 수행하였다.

연료전지에 비가역 손실이 없을 때 개방 회로 전압(OCV, Open-Circuit Voltage)은 아래와 같이 정의된다.¹⁾

$$E_o = -\frac{\Delta g_f}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}}} \right) \quad (4)$$

개방 회로 전압은 연료전지 내부에서 발생하는 (1) 전극면에서의 활성화 분극저항(activation polarization resistance) (2) 전극과 전해질의 내부저항(internal resistance, ohmic loss) (3) 내부전류(internal current)와 Fuel crossover (4) 반응물의 농도분극 저항(concentration polarization resistance)에 의해서 전압강화가 발생한다.^{5,6)} 본 연구에서는 SOFC에서 가장 지배적인 손실인 활성화 분극저항, 내부저항, 농도분극 저항에 대한 수학적 모델을 이용하여 연료전지 성능을 평가하였다.

본 연구에서 사용한 연료전지 단위셀의 기하학적 형상은 Fig. 1과 같다. Case I은 연료극과 공기극이 유체유동 채널이 없이 외부 반응기체에 노출된 경우이며 Case II, III은 연료유로 단면적이 동일할 때(1 mm²) 연료극과 유로의 반응기체 접촉면적 변화에 따른 연료전지 특성을 살펴보기 위한 것이다. Case IV에서는 연료유로와 공기유로를 모두 고려한 경우에 대해 연구하였다.

연료전지에서의 Butler-Volmer식은 다음과 같이 표현 가능하다.

$$i = i_o \left\{ \exp \left(\beta \frac{n_e F \eta_{Act}}{RT} \right) - \exp \left(-(1-\beta) \frac{n_e F \eta_{Act}}{RT} \right) \right\} \quad (5)$$

i_o 와 β 는 교환전류밀도와 전달 계수를 의미한다. 이때의 활성화 분극은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\eta_{Act} = \frac{2RT}{n_e F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_o} \right) \quad (6)$$

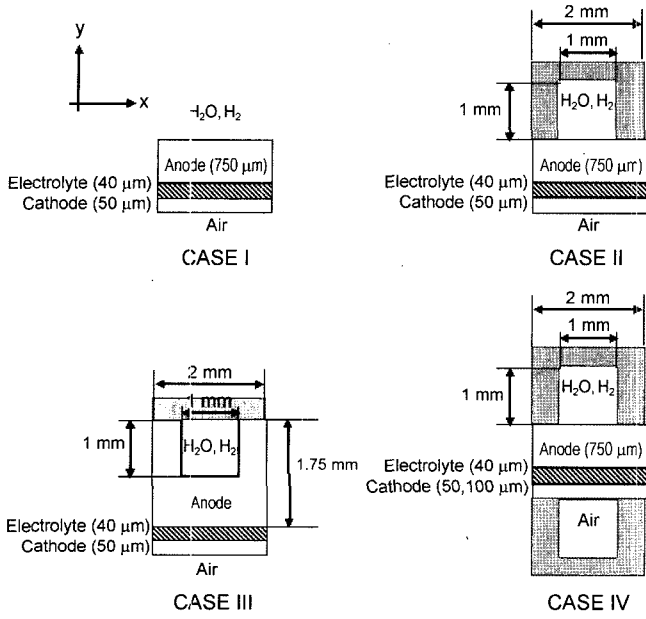


Fig. 1. Geometries of SOFC single cell used in model development.

내부저항의 경우 이온 이동에 따른 저항을 고려하였다.

$$\eta_{ohm} = iR_e \quad (7)$$

세라믹으로 구성된 전극내부에서 반응가스(O_2 , H_2) 및 생성가스(H_2O)의 운동량은 거의 0이며 주로 농도차이에 의한 확산에 의해 물질이동이 이루어진다.⁷⁾ 전기화학반응이 전극과 전해질의 경계면에서만 발생하는 것으로 가정할 경우 정상상태 물질이동 방정식은 아래와 같이 표현된다.

$$\nabla \cdot N_i = 0 \quad (8)$$

N_i 는 반응물 및 생성물의 물질전달율(mass transport rate)을 나타내는 것으로 Fick's, Dust-gas, Stefan-Maxwell 모델의 형태로 표현이 가능하다. 본 연구에서는 Fick's 모델을 이용하였다.^{8,9)}

연료극 및 공기극에서의 반응물 및 생성물의 물질 전달율은 다음과 같이 표현된다.^{8,9)}

$$\begin{aligned} N_{H_2} &= -D_{H_2(eff)} \nabla C_{H_2} \\ N_{H_2O} &= -D_{H_2O(eff)} \nabla C_{H_2O} \\ N_{O_2} &= -D_{O_2(eff)} \nabla C_{O_2} + X_{O_2} \delta_{O_2} N_{O_2} \end{aligned} \quad (9)$$

각 물질의 확산계수는 혼합 가스의 molecular 확산계수와 Knudsen 확산계수의 조화평균으로 표현되며 porous 전극 구조물의 미세구조(porosity, tortuosity, pore size) 및 혼합 가스의 성분에 의해 결정된다.^{8,9)} 본 연구에서는 8,9)에서 제시한 전극 데이터를 이용하였다(Table 1). 이상기체 방정식을 이용하여 식(9)를 다시 표현하면

Table 1. Calculation Parameters for SOFC

| Parameter | Value |
|---|--------------------|
| Operating temperature (T, K) | 1073 |
| Operating pressure (P^0 , pa) | 101.3 kpa |
| Ohmic resistance (R_e , Ω/m^2) | 4×10^{-6} |
| Electron transferred per reacting (n_e) | 1 |
| Transfer coefficient (β) | 0.5 |
| Anode exchange current density (i_{oa} , A/m^2) | 5300 |
| Cathode exchange current density (i_{oc} , A/m^2) | 2000 |
| Porosity (ϵ) | 0.3 |
| Tortuosity (ζ) | 6 |
| Average pore radius (\bar{r} , m) | 5×10^{-7} |
| H_2 bulk gas pressure $P_{H_2}^1$, atm | $0.97 \times P^0$ |
| H_2O bulk gas pressure $P_{H_2O}^1$, atm | $0.03 \times P^0$ |
| O_2 bulk gas pressure $P_{O_2}^1$, atm | $0.21 \times P^0$ |

$$N_{H_2} = -\frac{D_{H_2(eff)}}{RT} \nabla P_{H_2}$$

$$N_{H_2O} = -\frac{D_{H_2O(eff)}}{ET} \nabla P_{H_2O} \quad (10)$$

$$N_{O_2} = -\frac{D_{O_2(eff)}}{RT} \nabla P_{O_2} + X_{O_2} \delta_{O_2} N_{O_2}$$

와 같이 표현된다. 전극의 경계조건은

$$P_{H_2} = P_{H_2}^1 \quad \text{at bulk gas/anode interface} \quad (11)$$

$$\partial P_{H_2} / \partial y = 0 \quad \text{at channel/anode interface} \quad (12)$$

$$N_{H_2} = -\frac{i}{2F} \quad \text{at anode/electrolyte interface} \quad (13)$$

$$P_{H_2O} = P_{H_2O}^1 \quad \text{at bulk gas/anode interface} \quad (14)$$

$$\partial P_{H_2O} / \partial y = 0 \quad \text{at channel/anode interface} \quad (15)$$

$$N_{H_2O} = \frac{i}{2F} \quad \text{at anode/electrolyte interface} \quad (16)$$

$$P_{O_2} = P_{O_2}^1 \quad \text{at bulk gas/cathode interface} \quad (17)$$

$$\partial P_{O_2} / \partial y = 0 \quad \text{at channel/cathode interface} \quad (18)$$

$$N_{O_2} = -\frac{i}{4F} \quad \text{at cathode/electrolyte interface} \quad (19)$$

와 같다. FVM¹⁰⁾을 이용한 수치해석 방법으로 위의 확산 방정식을 풀었다.

농도 분극 저항은 유로(channel)와 전해질 경계면에서의

반응물과 생성물의 분압 비로 표현된다.

$$\eta_{conc, Anode} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2, A/E} \cdot P_{H_2O}^I}{P_{H_2O, A/E} \cdot P_{H_2}^I}\right) \quad (20)$$

$$\eta_{conc, Cathode} = -\frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{O_2, C/E}}{P_{O_2}^I}\right)$$

따라서 연료전지 단위전지에서 전체 셀 전압은 다음과 같이 정의 된다.

$$E(i) = E_o - \eta_{Ohm} - \eta_{Act, Anode} - \eta_{Act, Cathode} - \eta_{Conc, Anode} - \eta_{Conc, Cathode} \quad (21)$$

2.2. 연료전지 스택의 Operation

연료극지지체 고체산화물 연료전지를 기반으로 하는 SOFC 스택은 5×5 cm²의 연료극지지체 단전지(Active Area: 5×5 cm²)를 기본으로 한 5단 형태로 구성되었으며 공기극으로는 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃, 전해질은 8YSZ 및 연료극으로는 NiO-8YSZ의 구조를 이루고 있다. 평판형의 SOFC는 internal manifold와 Cross flow 타입의 디자인으로 되어 있으며 특히 실링문제를 막기 위해서 저온에서 녹는 borosilicate를 실링재료로 사용했다.

연료전지 스택에서 Ni 펠트는 연료 가스의 manifold 및 전류 집전체로 사용했으며 이때의 다공질 Ni은 SOFC의 운전동안 각기 다른 연료전지의 구성요소 및 온도에 따라서 발생할 수 있는 열팽창계수의 차이로 인한 기계적인 응력을 줄이기 위해서 사용되었다. 공기극의 전류 집전체로 사용되는 Inconel mesh는 재료자체의 산화를 막으면서 우수한 전기적 접촉 및 공기극에서의 집전을 위해서 Ag paste와 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(strontium-doped lanthanum manganite)으로 코팅했다.

본 실험에서 사용한 5단 연료전지의 end-plate 및 스택은 STS430으로 제작되었다. 이 물질의 경우 짧은 시간동안이라도 재질 자체의 산화현상 및 Cr 피독현상이 발생할 수 있으므로, 이를 막기 위해서 Inconel mesh를 코팅한 방법과 동일하게 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃과 Ag paste를 혼합한 복합 paste를 공기극의 표면에 코팅했다. 전압의 측정은 digital multimeter(Keithley 2700)를 이용했으며 전기화학적 현상을 확인하기 위한 Impedance Spectroscopy의 경우 frequency resonance analyzer(Solartron 1287/1260)를 사용했다.

연료전지 스택과 연료개질기의 연동에 관해 알아보기 위해서 ATR 개질기와 연동한 SOFC 스택을 구동해 보았다. ATR 개질기에서는 Air, Fuel 및 steam이 ATR반응시 반응기 내부로 유입된다. 99.98%의 순도를 갖는 methane과 synthetic diesel 그리고 LG-caltex사에서 구입한 상용 diesel을 연료로 사용했다. 상용 diesel의 경우 다양한 탄화수소 물질과 함께 구성성분을 정확하게 알 수 없는 단점

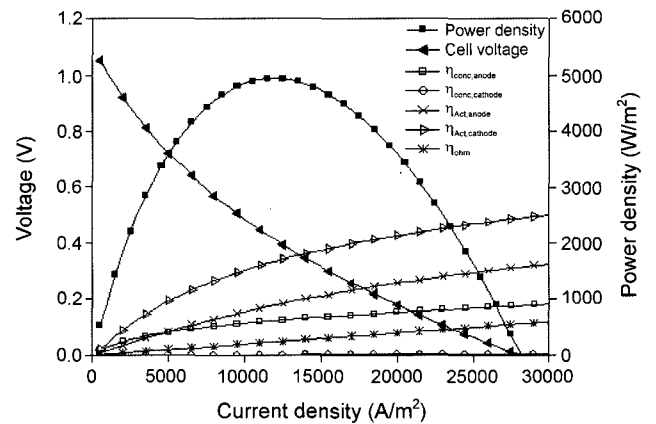
이 있기 때문에 구성성분이 정확한 synthetic diesel을 사용했다. 이는 실험과정중 sulfur에 의한 영향을 배제하기 위한 것이다.

연료개질기와 SOFC 스택의 연동의 경우 연료개질기에서 생산된 가스를 SOFC 스택에 주입하였다. 발생된 가스는 three-way valve를 이용하여 SOFC 스택에 공급되었다. SOFC 스택에 공급된 가스 성분을 분석하기 위해서 채취한 가스는 Agilent 6890N gas chromatograph(GC)를 통하여 분석하였으며 연료개질기는 fixed-bed reactor의 형태와 동시에 NECS-1의 촉매를 사용하였다.

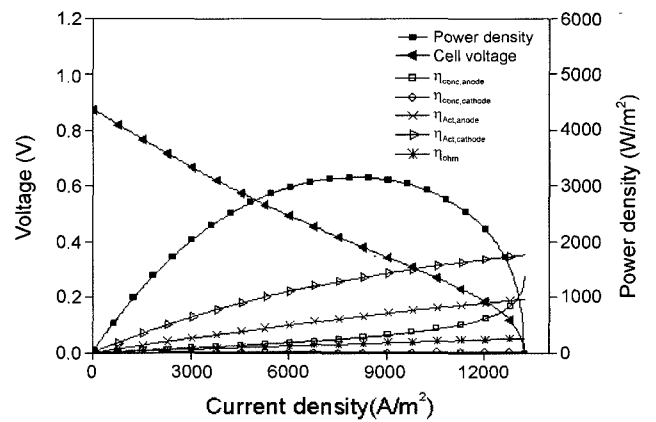
3. 결과 및 고찰

3.1. SOFC의 해석적 모델링

Fig. 2(a)와 (b)는 Case I에서 전류밀도에 따른 셀 전압, 전극 손실, 전력밀도 변화에 대해 나타낸 것이다. 그림에서 공기극과 연료극의 활성화 분극저항이 큰 전압 손실로 작용하고 있으며 연료극의 농도 분극 저항도 전류밀도가 증가하면서 그 값이 증가하는 경향을 보이고 있다.



(a) P_{H₂} = 97%



(b) P_{H₂} = 20%

Fig. 2. Calculated cell voltage of Case I.

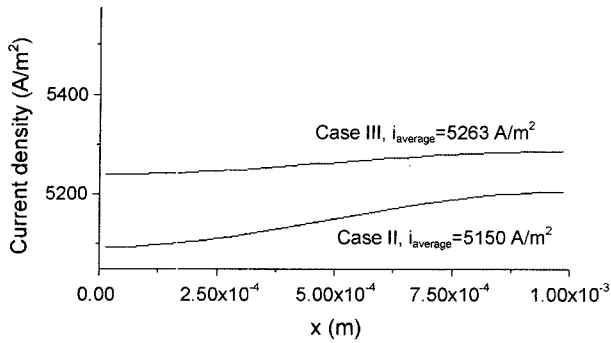


Fig. 3. Distributions of current density along direction ($V = 0.7$).

반면 공기극에서의 농도 분극 저항은 연료극의 농도분극 저항에 비교해서 전체 전류밀도 영역에서 그 값은 전체 셀 저항에 영향을 미치지 않는 것을 확인 할 수 있다. 연료극에 주입되는 수소 분압의 경우 수소분압이 전체 연료극에 주입되는 가스의 97%인 경우 셀 전압이 1.0 V에 해당하며 반면 수소분압이 20%인 경우 셀 전압이 0.6 V에 해당하는 것을 확인할 수 있다.

이것은 연료유로에서의 수소분압이 낮은 경우(Fig. 2(b)) 고전류 영역에서 연료극의 농도 분극 저항이 상대적으로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 공기극의 농도 분극 저항은 공기극의 두께가 매우 얇기 때문에 다른 저항에 비해 거의 무시할만한 저항 값을 보이고 있다.

Fig. 3은 Case II, III에서 셀 전압이 0.7 V로 동일할 때 전류밀도의 분포를 비교한 것이다. 그림에서 $x=0$ 은 셀 가장자리를 $x=1$ mm는 셀 중앙을 의미한다. 그림에서 보는 바와 같이 연료극과 반응기체의 접촉 면적이 클수록 높은 전류가 흐르는 것을 알 수 있다. 이것은 연료극/반응기체 접촉 면적이 증가함에 따라 전해질 쪽으로의 수소 공급이 용이해져 공기극에서 전달되어온 산소 이온과 반응할 수 있는 수소의 반응 확률이 증가하면서 연료극의 농도 분극 저항이 감소해서 발생하는 현상으로 해석된다.

Fig. 4는 Case II, III에서 전류밀도에 따른 연료극 농도 분극 저항과 전력밀도를 나타낸 것이다. 앞에서 서술했듯이 Case II와 III의 경우 연료유로 단면적의 형상은 차이가 있으나 단면적이 1 mm^2 로 동일할 때의 모형이며, 이 계산결과 반응기체의 접촉 면적이 증가 할수록(II < III) 농도 분극 저항이 감소하는 것을 확인 할 수 있으며 이에 따라 단위셀의 출력밀도가 증가하는 것을 볼 수 있다.

위의 결과를 살펴보면 연료극 지지형 연료전지에서는 공기극 전극은 매우 얇아서 농도분극의 경우 출력전압에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있다. 하지만 연료극의 저항과 관련이 있는 부분의 경우 연료극에 공급되는 수소의 농도분극 저항에 의해 분극저항이 증가하며 이는 셀 전압손실의 많은 부분을 차지하고 있는 것을 알 수 있

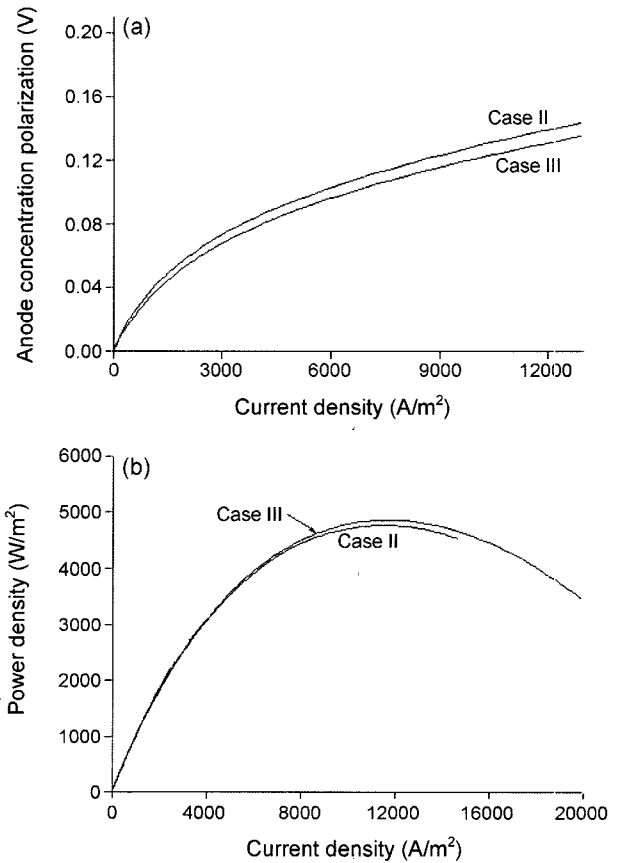


Fig. 4. Calculated (a) anode concentration polarization (V) and (b) power density (W/m^2).

다. 분극저항을 줄이기 위해서 본 연구에서는 반응기체와의 접촉 면적을 늘림으로서 셀 출력을 증가 시킬 수 있었다. 반면 공기극은 매우 얇아서 농도 분극 저항이 거의 무시되고 있다.

Fig. 5(a)는 Case II에서 셀 전압이 0.7 V일 때 연료극과 공기극에서의 농도 분극저항을 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 연료극의 저항이 공기극에 비해 훨씬 더 큰 것을 알 수 있다. 하지만 공기유로까지 고려한 Case IV의 경우(Fig. 5(b)), 셀의 중앙($0.5\text{ mm} < x < 1.0\text{ mm}$)에서는 Case II와 유사한 농도 분극 저항값을 보이지만 전자가 집전되는 셀 가장자리 영역($0 < x < 0.5\text{ mm}$)에서는 공기극에서의 저항값이 연료극의 저항값 이상으로 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

이러한 현상은 공기극의 두께가 공기유로의 폭에 비해 너무 얇아 공기유로에서 공급되는 대부분의 산소들이 상대적으로 가까운 셀 중앙의 전해질 영역으로만 전달되고 셀 가장자리로는 산소가 제대로 공급되지 않아 발생하는 현상으로 해석된다.

Fig. 6에서 공기극에서의 산소 분압 분포를 비교해 보면 이러한 경향을 뚜렷이 확인 할 수 있다. Case II의 경

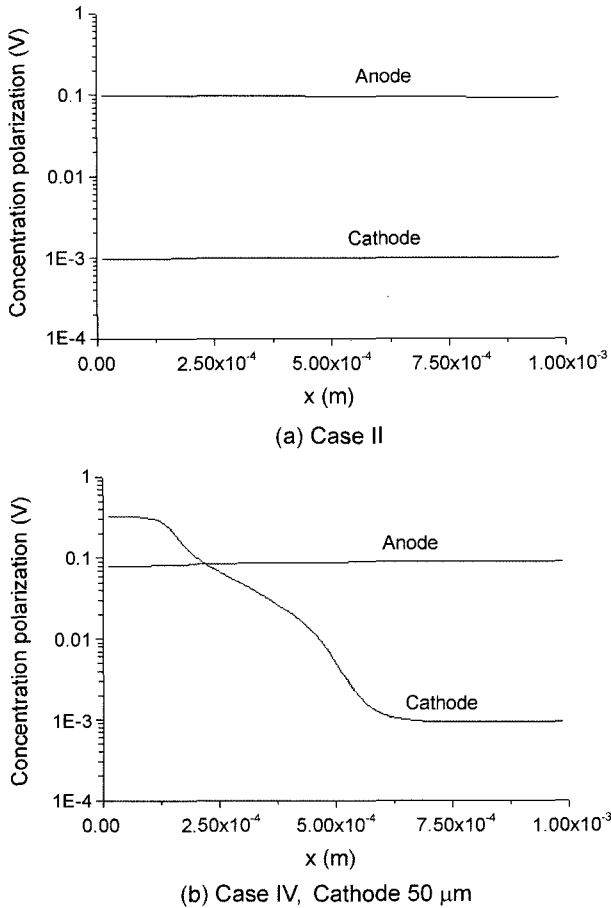


Fig. 5. Comparisons of anode and cathode concentration polarization (V) between Case II and IV.

우 산소 분압 변화는 공기극의 높이방향(y)으로 주로 발생하며 그 차이도 별로 크지 않지만 Case IV의 경우에는 공기유로 근처($0.5\text{ mm} < x < 1.0\text{ mm}$)에서는 분압이 높은 반면 셀의 가장자리 영역에서는 분압이 매우 낮은 것을 확인할 수 있다.

이러한 셀 가장자리에서의 물질 공급한계 현상은 공기극의 두께가 지나치게 얇아서 발생하는 것으로 해석된다. 이 경향을 분석하기 위해 Fig. 7(a)에서 공기극의 두께 변화에 따른 전극성능을 비교하였다. 그림에서 보는바와 같이 셀 중앙에서는 100 μm 인 경우가 50 μm 에 비해 큰 저항값을 보이지만 셀 가장자리로 갈수록 물질 확산이 잘 되어 100 μm 일 때 농도분극 저항이 50 μm 에 비해 오히려 작은 것을 확인할 수 있다. 전체적으로는 100 μm 일 때 농도 분극 저항이 작아 전류가 많이 흐르는 것을 확인할 수 있다(Fig. 7(b)). Fig. 8에서 전체적인 출력특성을 살펴보면 공기유로를 고려한 경우(Case IV)가 그렇지 않은 경우(Case II)에 비해 출력이 많이 감소하는 것을 볼 수 있고 cathode 두께가 100 μm 인 것이 50 μm 에 비해 성능이 우수한 것을 확인할 수 있다.

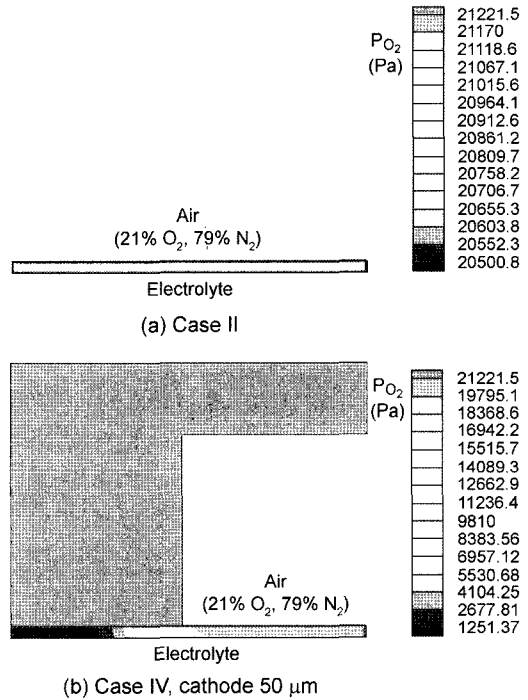


Fig. 6. Comparison of calculated O_2 partial pressure (Pa) between Case II and IV.

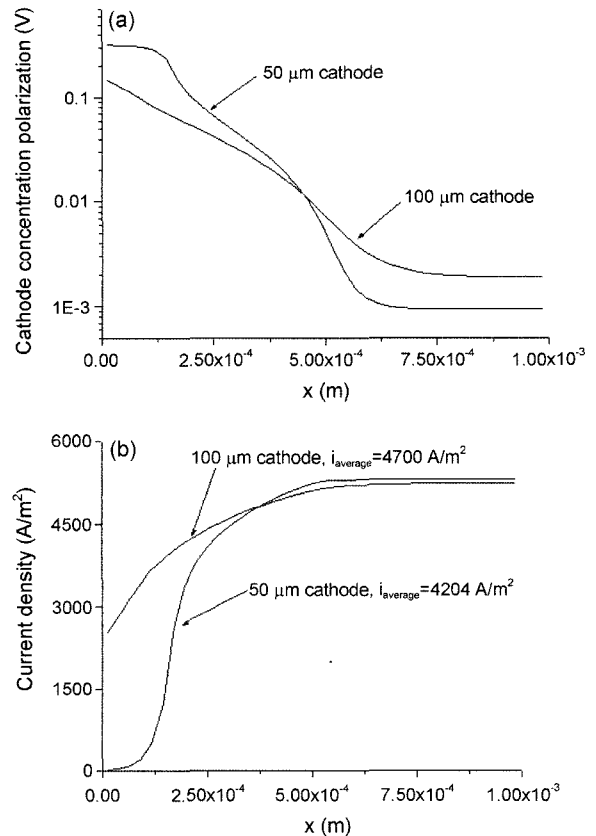


Fig. 7. Calculated (a) cathode concentration polarization (V) and (b) current density (A/m^2) distribution along direction ($V=0.7$).

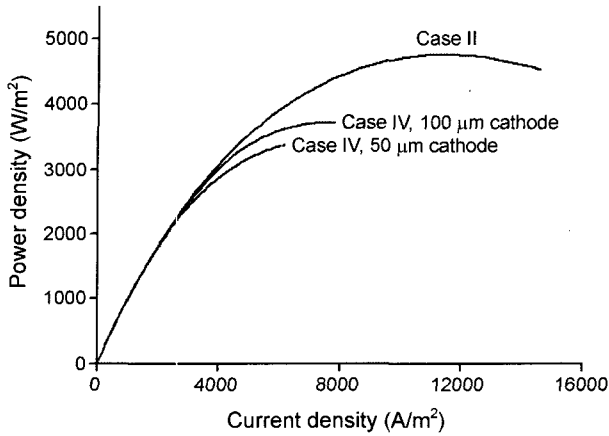


Fig. 8. Calculated power density vs current density.

3.2. 연료전지 스택의 Operation

3.2.1. NECS-1 촉매를 이용한 Diesel ATR 개질

Diesel의 개질을 위한 촉매로 NECS-1(촉매)을 사용하였다. 연료개질 파라미터들이 SOFC 스택의 성능에 있어서 다양한 영향을 미치기 때문에 H_2O/C , O_2/C 및 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)의 조건을 고려하였다. 연료개질기의 동작 조건은 연료 사용률, 스택의 최고 전력, diesel 개질기의 최적화의 조건을 고려하여 수소를 최대로 생산할 수 있는 조건을 이용하였다. 이 조건은 diesel 개질기가 $850^\circ C$ 에서 작동하며 H_2O/C , O_2/C 및 GHSV의 조건이 1.25, 0.5 및 10000/h에 해당한다.¹¹⁾

$700^\circ C$ 에서 5단 셀로 이루어진 스택의 단위셀들은 주입된 연료에 따라서 다른 거동을 보이고 있다. 본 연구에서는 순수한 수소와 diesel 개질을 통해서 발생된 수소에서의 성능을 비교하기 위해서 기준 셀로 SOFC 5단 스택의 2번째 단위셀을 고려하였다.

Fig. 9에서는 $700^\circ C$ 에서 동작하는 SOFC 스택의 2번째 단위전지의 I-V-P의 결과를 보여주고 있다. 작동 조건으로는

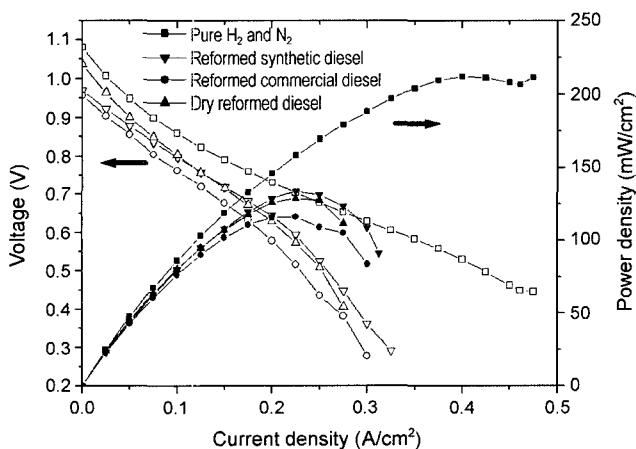


Fig. 9. Performance of NECS-1 with diesel ATR reformer as various fuel at $700^\circ C$.

연료의 경우 첫째, neat hydrogen(hydrogen : 120 sccm/cell, nitrogen : 168 sccm/cell)을 사용하였고, 둘째 synthetic diesel로부터 개질된 가스 및 상용 diesel로부터 개질된 가스를 사용하였다. 마지막으로 diesel 개질로부터 발생된 dry 가스를 사용하였다. 이 결과에서 개질된 가스가 연료전지의 연료로 사용될 경우 2번째 단위전지의 경우 약 $125 mW/cm^2$ 해당하는 전력밀도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

이러한 연료가스의 주입은 수소와 질소를 연료로 사용할 경우의 전력밀도보다 절반에 해당하는 출력밀도를 보이고 있다. 이러한 전력밀도의 차이는 주로 두 가지의 원인에 해당하는데, OCV(Open Circuit Voltage, 개회로 전압)와 농도 과전위(concentration overpotential)에 영향을 받는 것으로 추정할 수 있다. OCV의 경우, 순수한 산소와 질소가 연료로 사용될 경우 OCV는 약 1.08 V가 된다. 하지만, diesel과 synthetic diesel로 개질된 가스의 경우 OCV는 0.98 V로 감소하게 된다. 이러한 차이는 Nernst equation에 의해서 설명할 수 있다.¹⁾

순수한 산소와 질소가 연료로 사용된 경우의 계산을 통해서 확인한 OCV는 1.082 V로 실험으로 확인한 1.081 V와 유사한 값을 보인다. 상용 diesel을 이용한 개질 가스를 연료가스로 사용할 경우 계산상의 OCV는 0.997 V가 되며 실험으로 측정된 OCV는 0.982 V가 된다.

수소의 분압은 개질된 가스의 수소와 일산화탄소의 총합으로 계산되었으며 이 결과를 이용하여 OCV상태에서의 전압강하는 개질된 가스에 포함되어 있는 수분에 의한 전압강하로 판단할 수 있다. 이러한 사실은 수분을 제거한 개질된 가스를 연료전지 스택에 주입할 경우에 OCV가 증가하는 것과 비교함으로써 확인할 수 있다. 또한 개질된 가스의 OCV는 일정한 온도일 때 개질된 가스의 조성에 영향을 받는 것을 확인할 수 있다.

농도 과전위의 경우 Fig. 9에서 개질된 가스는 전류밀도가 $0.15 A/cm^2$ 일 때 심각한 농도 과전위의 결과를 보여주는 것을 확인할 수 있다. 그리고 연료전지에 주입되는 개질가스가 순수한 수소에서 개질된 가스로 바뀔 경우보다 낮은 전류밀도 영역에서 농도 과전위 문제가 발생한다. 이러한 결과는 연료개질을 통한 개질가스에서 개질시 diesel이 완전히 분해되지 않아서 발생하는 문제로서 개질에 사용된 diesel의 high-order 탄화수소들이 전극영역에 증착되기 때문이다. 이러한 결과들은 methane과 같은 low 탄화수소 fuel보다 diesel과 같은 high 탄화수소 fuel에서 많이 나타난다.¹²⁾ 이러한 현상들을 앞에서 연료전지 성능에 영향을 미치는 다양한 파라미터 중 GHSV, H_2O/C 및 O_2/C 를 비교하여 분석하였다.

1) GHSV effect:

GHSV의 효과를 확인 위해서 연료전지 스택에 $0.15 A/cm^2$ 의 전류를 일정하게 가해주며 연료전지에 공급되는 연료의 경우 $850^\circ C$ 에서 동작하는 ATR 개질기에 synthetic

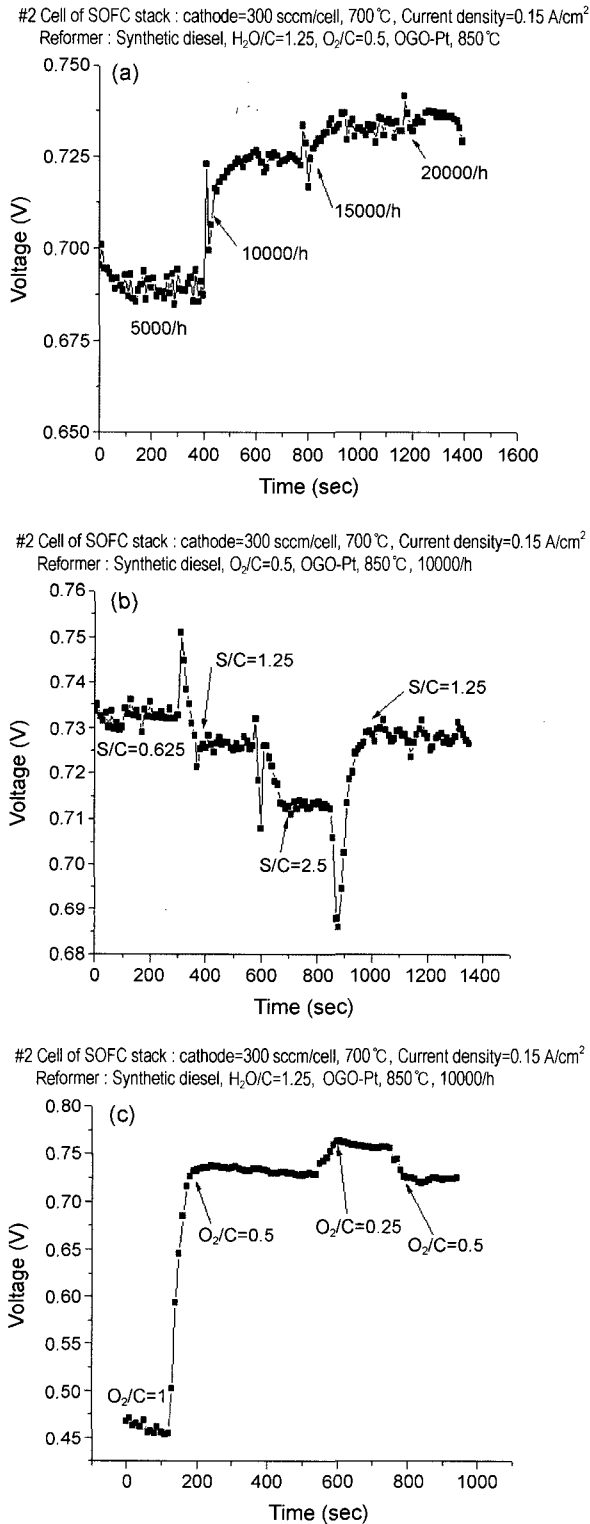


Fig. 10. Cell voltage as changes of (a) GHSV, (b) H₂O/C, and (c) O₂/C (NECS-a with diesel reformer).

diesel을 주입하였다. Fig. 10(a)에서 보듯이 셀 전압은 연료개질기의 GHSV가 5000/h에서 10000/h로 증가할 때, 개질기에서 생성된 수소의 농도가 24%에서 22%로 줄어 들

었지만 전압이 0.687 V에서 0.725 V로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과의 경우 GHSV의 증가는 농도 과전위를 감소시킬 수 있는 원인이 되는 것을 의미한다. 이러한 GHSV의 증가는 주입된 연료가스가 연료극에서 촉매 site와 접촉할 수 있는 확률을 증가시키는 것으로 판단할 수 있다.

GHSV의 증가는 수소농도를 낮추며 이는 Nernst potential을 감소시킬 수도 있다. 반면, 이러한 GHSV의 효과는 높은 유량에서 더 높은 수소압력을 유발시키기 때문에 낮은 농도 과전위에 의해 보완되는 결과를 보인다. 다시 말하면 물질전달 한계를 고려할 때, 연료극에 공급되는 연료 유량의 증가는 반응 가스가 active site로 도달할 수 있도록 하며 농도 과전위를 줄이는 역할을 한다. 하지만, 전압의 경우 더 높은 GHSV는 Nernst 전압을 낮추며 ATR 반응기에서 낮은 연료변환율을 보이기 때문에 연료극 및 스택의 manifold 부분에서 carbon이 침적될 가능성이 높아진다.

2) H₂O/C effect:

H₂O/C가 0.625에서 2.5로 증가될 때, diesel 개질기에서 수소와 일산화탄소의 농도는 감소하는 반면, steam의 농도는 증가한다. 앞에서 설명한 바와 같이(Fig. 10(b)) steam의 증가는 셀 전압을 0.733 V에서 0.713 V로 감소시킨다. Nernst equation을 고려할 때, 개질기에서 발생된 steam의 양이 증가할수록 0.15 A/cm²에서 셀 전압은 감소하게 된다.

3) O₂/C effect:

O₂/C가 1에서 0.25로 감소할 경우 수소와 일산화탄소의 농도가 증가한다. 반면 OCV를 낮추는 원인이 된 steam의 경우 steam의 농도는 O₂/C에서는 거의 변하지 않았다. Fig. 10(c)에서 보듯이 결과적으로 셀 전압은 0.45 V에서 0.77 V로 급격하게 증가한다. O₂/C가 1인 경우 Nernst equation을 고려할 때, 약 10 mole%의 수소는 OCV를 낮추는 역할을 하며 농도 과전위가 발생하는 지점을 저 전류밀도 영역으로 이동시키는 역할을 한다. 또한 셀 전압을 300 mV 낮추는 결과를 보인다.

3.2.2. NECS-2 촉매를 이용한 Methane ATR 개질

Methane 개질기는 약 750°C에서 작동한다. Diesel 개질기와 비교해서 methane 개질의 경우 SOFC 스택의 구동 온도와 비슷한 온도대역에서 작동하기 때문에 ATR이 유리하다. 또한 diesel 개질의 경우 methane과 비교해서 carbon 침적이 발생하기 쉽고, 개질기의 작동 온도 구간이 연료전지를 구동시키는 온도보다 높은 온도에서 동작한다는 특징이 있다. 이러한 diesel 개질은 작동특성에 의해 연료개질기의 효율이 상대적으로 낮으며 결과적으로는 O₂/C의 비를 높게 해주어야 하는 특징이 있다. Methane의 경우 diesel보다 SOFC 시스템의 효율적인 측면에서 우수하다는 특징이 있다. 본 연구실에서 발표한 NECS-1 보다 methane에 우수한 연료개질 특성을 보이는 NECS-2 촉매

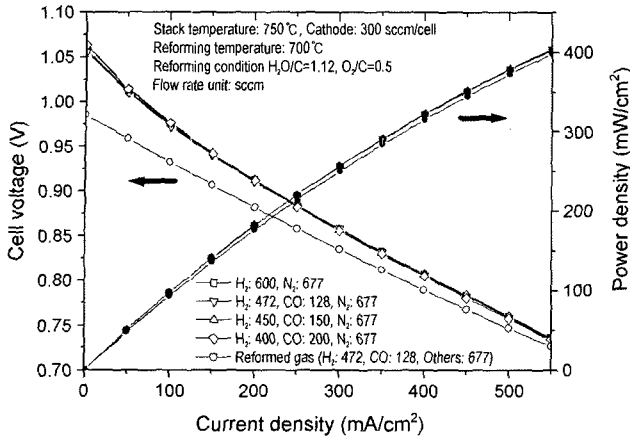


Fig. 11. Performance of NECS-2 as various fuel with methane ATR reformer as various fuel at 750°C.

를 SOFC 스택을 위한 methane 촉매재료로 사용했다.¹³⁾ Methane을 개질하는 조건은 개질기가 700°C에서 작동할 때, H₂O/C, O₂/C 및 GHSV를 1.12, 0.5 및 9000/h로 유지 하였다.

Fig. 11은 순수한 수소, 일산화탄소와 혼합된 수소, 그리고 methane을 개질한 연료를 사용한 I-V-P 특성이다. 본 실험에서 일산화탄소의 효과를 보기 위해서 수소와 일산화탄소 혼합물의 비율에 차이를 두었다. Fig. 11의 경우에서 확인할 수 있듯이 일산화탄소의 양은 증가했지만, I-V 특성(404 mW/cm²)은 본 실험의 운전조건에서는 변하지 않았다.

일산화탄소가 연료극에서 발생하는 반응은 크게 direct electrochemical oxidation 반응과 water gas shift reaction의 두 가지 반응으로 분류할 수 있다. Fig. 11에서는 90% 이상의 일산화탄소 농도에서 셀의 성능을 감소시키는 것 (0.75 V-0.07 A/cm² range 0.75 V-0.07 A/cm² range의 I-V 범위에서 3일간 10%의 전압강화)을 확인하였으며 이것은 carbon이 연료극에 침전되었기 때문으로 판단하였다. 또한 전압강하는 steam에 영향을 받는데, methane 개질기로부터 개질된 가스의 경우 10%에서 15% 정도의 높은 steam을 함유하고 있다. 이러한 steam은 낮은 Nernst potential을 초래하며 이러한 경향은 diesel 개질기와도 동일한 현상을 보인다.

Methane 개질기는 앞서 설명했던 diesel 개질기 보다 SOFC 스택의 성능에서 더 우수한 결과를 보이고 있다. 이것은 연료극에서의 carbon 침적이 diesel의 경우보다 낮고 또한 더 우수한 가스 조성을 보이기 때문이다. 이러한 현상들을 앞에서 연료전지 성능에 영향을 미치는 다양한 파라미터중 GHSV, H₂O/C 및 O₂/C를 비교하여 분석하였다.

1) GHSV effect:

Fig. 12(a)는 Methane 개질기로부터 생성된 가스의 다양한 GHSV와 SOFC 스택의 성능에 대한 결과이다. GHSV

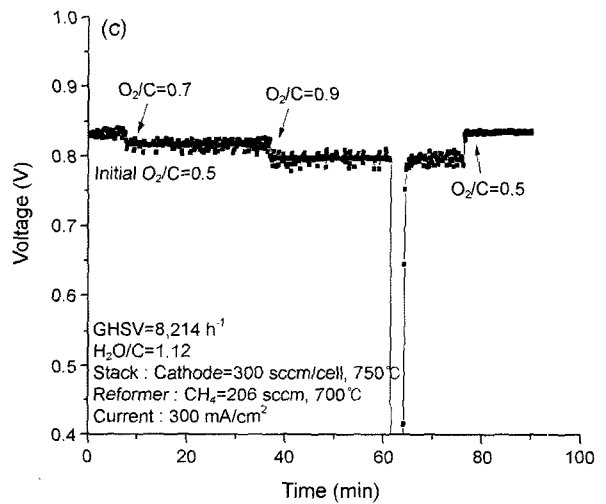
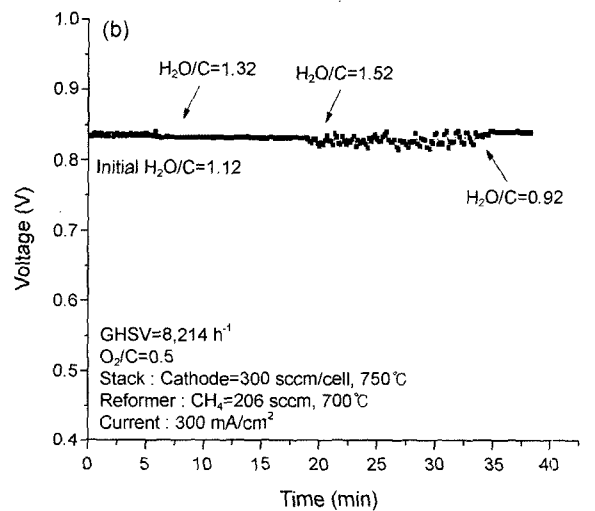
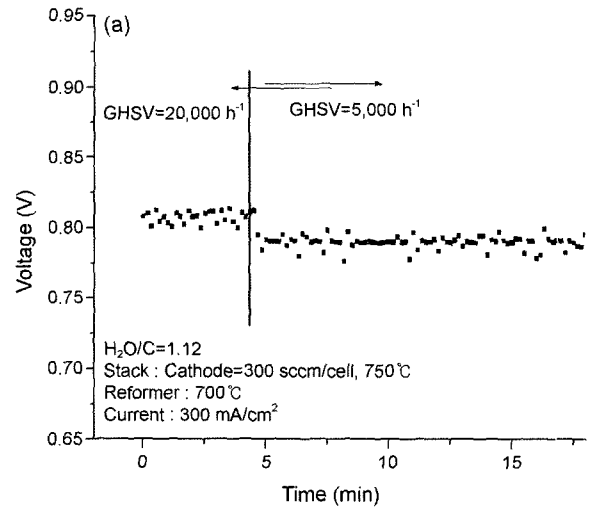


Fig. 12. Cell voltage as change of (a) GHSV, (b) H₂O/C, and (c) O₂/C (NECS-2 with methane reformer).

가 20000/h에서 5000/h으로 감소할 경우 셀 전압 또한 300 mA/cm²의 전류밀도에서 0.81 V에서 0.78 V로 감소하는 것을 확인할 수 있다. GHSV의 변화는 연료극에 주입

Table 2. Explanation of Symbols for CFD

| | Explanation of symbols |
|--------------|--|
| a | Activity |
| C | Concentration [mol/m^3] |
| E | Voltage |
| F | Faraday constant [=96485 C/mole] |
| Δg_f | Molar Gibbs free energy [J/mole] |
| i | Current density [A/m^2] |
| i_o | Exchange current density [A/m^2] |
| i_{oa} | Anode exchange current density [A/m^2] |
| i_{oc} | Cathode exchange current density [A/m^2] |
| n_e | Electrons transferred per reaction |
| N | Flux [mol/s] |
| P^o | Operating pressure [pa] |
| \bar{r} | Average pore radius [m] |
| R | Universal gas constant [=8.3145 J/Kmol] |
| R_e | Ohmic resistance [Ω/m^2] |
| T | Temperature [K] |
| x | x direction coordinate |
| X | Mole fraction |
| y | y direction coordinate |

Table 3. Explanation of Greek Letters for CFD

| | Greek letters |
|-----------------------|--|
| β | Transfer coefficient |
| ε | Porosity |
| $\eta_{Act,anode}$ | Anode activation polarization [V] |
| $\eta_{Act,cathode}$ | Cathode activation polarization [V] |
| $\eta_{conc,anode}$ | Anode concentration polarization [V] |
| $\eta_{conc,cathode}$ | Cathode concentration polarization [V] |
| η_{ohm} | Polarization [V] |
| ζ | Tortuosity |
| | Subscripts |
| A/E | Anode/electrolyte interface |
| C/E | Cathode/electrolyte interface |
| H_2 | Hydrogen |
| H_2O | Water vapor |
| O_2 | Oxygen |
| (eff) | Effective |
| | Superscripts |
| I | Inlet condition |

되는 수소의 분압을 변화시키고 이러한 수소 분압의 변화는 SOFC의 OCV와 농도과전위에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

2) H_2O/C and O_2/C effect:

Fig. 12(b)와 (c)는 methane ATR 개질기의 조건에 따른 셀 전압의 변화를 보여주고 있다. 앞서 설명한 diesel 개질기와 유사하게, O_2/C 가 증가할 경우, 생산되는 수소와 일산화탄소의 농도가 감소하게 된다. 이러한 현상은 셀 전압을 감소시킨다. 하지만, H_2O/C 가 증가할 경우, 수소와 일산화탄소의 농도뿐만 아니라 steam의 농도 또한 증가하게 된다. 따라서 셀 전압은 감소하게 된다. Fig. 11(b)와 (c)에서 셀의 성능과 비교할 경우 O_2/C 가 셀의 성능 측면에서 H_2O/C 보다 민감하다는 사실을 알 수 있다. 하지만 이러한 경향은 diesel ATR 개질기와 비교했을 경우보다 그 영향이 적은 편이다.

4. 결 론

연료극지지체 고체산화물 연료전지의 경우 연료극에서의 농도 분극 저항이 셀 전압손실에 많은 부분을 차지하

고 있는 것을 알 수 있으며 반응가스/연료극 접촉면적을 증가시킴으로써 농도 분극 저항을 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

일반적으로 농도분극 저항은 전극의 두께가 얇을수록 감소하는 것으로 알려져 있으나 실제 가스 유동 유로를 가진 단위셀의 경우 전극이 너무 얇게 되면 반응 가스가 직접 닿지 않는 셀의 가장 자리로 가스 확산이 어려워져 오히려 전체적인 농도 분극 저항이 증가하는 것으로 확인되었다. 이러한 물질 전달 한계현상은 실제 SOFC 스택 제작시 단위 셀 내부의 전류집전 mesh가 변형되면서 발생할 수 있기 때문에 주의가 필요한 것을 알 수 있다. diesel 및 methane을 ATR방법으로 개질한 연료를 이용하여 5단 셀($5 \times 5 \text{ cm}^2$)을 연동한 결과 수소를 사용한 경우 750°C 에서 25 W의 출력을 보였다. Diesel 및 methane을 이용한 개질 가스를 이용할 경우 적절한 H_2O/C , O_2/C 및 전류밀도 영역에서 안정적인 구동이 가능했다.

Diesel 개질의 경우 수소를 사용했을 때와 비교해서 약 절반정도의 성능저하가 발생했다. 이것은 연료극에 carbon 침적 때문으로 판단할 수 있다. 반면 methane 개질을 이용하여 스택을 운전했을 경우 OCV가 수소를 사용했을 때와 비교해서 낮은 값을 보일뿐 스택의 특성에는 차이가 없었다. GHSV의 경우, 셀 전압은 GHSV가 증가할수록 농도 과전위에 관계된 셀의 전압은 증가하는 것을 확

인했다. 반면 H_2O/C 및 O_2/C 비율이 증가함에 따라서 셀 전압은 감소했다. 이는 steam에 의한 Nernst potential이 영향을 받았기 때문이다. ATR과 연계한 연료전지 스택의 운전에서 H_2O 및 O_2/C 가 영향을 주며 본 연구에서는 셀 전압을 조절하기 위해서 O_2/C 가 H_2O/C 보다 지배적인 것을 확인할 수 있었다.

Acknowledgment

본 과제는 산업자원부의 출연금으로 수행한 최우수실험실사업 및 핵심기술개발사업(10022767-2005-12)의 연구 결과입니다. 또한 교육인적자원부 BK21과제의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained 2nd Edition," pp. 207-28, John Wiley & Sons, Inc., 2003.
2. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinligel, D. Perednis, and L. J. Gauckler, "Fabrication of Thin Electrolytes for Second Generation Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **131** 79-96 (2000).
3. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 563-88 (1993).
4. S. Ahmed and M. Krumpelt, "Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, **26** 191-301 (2001).
5. M. C. Williams, "Fuel Cell Handbook," Sixth Edition, pp. (2)9-(2)14, EG&G Technical Services, Inc., West Virginia, 2002.
6. F. Zhao and A. V. Virkar, "Dependence of Polarization in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells on Various Cell Parameters," *J. Power Sources*, **141** [1] 79-95 (2005).
7. H. Yakabe, M. Mishinuma, Y. Uratani, I. Matsuzaki and I. Yasuda, "Evaluation and Modeling of Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell," *J. Power Sources*, **86** 423-31 (2000).
8. S. H. Chan, K. A. Khor, and Z. T. Xia, "A Complete Polarization Model of a Solid Oxide Fuel Cell and Its Sensitivity to the Change of Cell Component Thickness," *J. Power Sources*, **93** 130-40 (2001).
9. S. H. Chan and Z. T. Xia, "Polarization Effects in Electrolyte Electrode-Supported Solid Oxide Fuel Cells," *J. Appl. Electrochemistry*, **32** 339-47 (2002).
10. S. V. Patankar, "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow," pp. 30-1, Hemisphere/McGraw-Hill, New York, 1980.
11. I. Y. Kang and J. M. Bae, "Study on Autothermal Reforming of Diesel," *3rd ASME International Conference Fuel Cell Science, 2005-74063*, pp. 557-64, *Engineering & Technology*, Ypsilanti, USA, May. 23-25, 2005.
12. S. C. Singhal and K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells," pp. 333-61, Elsevier Ltd., 2003.
13. S. K. Leem and J. M. Bae, "Autothermal Reforming of Natural Gas for High-Temperature Fuel Cells," *3rd ASME International Conference Fuel Cell Science, 2005-74062*, pp. 549-56, *Engineering & Technology*, Ypsilanti, USA, 2005.