

<학술논문>

DOI <https://doi.org/10.3795/KSME-B.2017.41.4.257>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

음극지지 고체산화물 연료전지 다공성 양극에서의 산소고갈 특성에 관한 수치해석 연구

신동우* · 남진현**† · 김찬중*

* 서울대학교 기계항공공학부, ** 대구대학교 기계공학부

Numerical Study on Oxygen Depletion Characteristics of Porous Cathodes in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells

Dongwoo Shin*, Jin Hyun Nam**† and Charn-Jung Kim*

* School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul Nat'l Univ,

** School of Mechanical Engineering, Daegu Univ.

(Received September 28, 2016 ; Revised January 8, 2017 ; Accepted January 20, 2017)

Key Words: Solid Oxide Fuel Cell(고체산화물 연료전지), Anode-Supported(음극지지), Oxygen Depletion(산소고갈), Electrochemical Effectiveness Model(전기화학 유효도 모델), Active Functional Layer(활성기능층)

초록: 본 논문에서는 우선 전기화학 유효도 모델에 기반하여 고체산화물 연료전지의 효율적인 2차원 해석모델을 제안하였다. 전기화학 유효도 모델은 연료전지 전극내 전해질 근처의 얇은 활성기능층에서 일어나는 복잡한 반응/전달현상을 고려하여 전극의 전류생산 성능을 정확하게 예측할 수 있는 장점을 가진다. 개발된 2차원 해석모델은 신뢰성을 검증한 후 음극지지 고체산화물 연료전지의 유로 횡방향 전류밀도 및 산소농도 분포를 계산하는데 사용되었으며 이를 통해 다공성 양극에서의 산소고갈 특성을 고찰하였다. 또한 효율적이면서도 정확한 계산을 위한 유로 횡방향 최소 필요격자수에 대한 수치해석 연구도 진행하였다.

Abstract: This paper proposes an efficient two-dimensional simulation model for solid oxide fuel cells (SOFCs) based on the electrochemical effectiveness model. The effectiveness model is known to accurately predict the current generation performance of SOFC electrodes, by considering the complex reaction/transport processes that occur within thin active functional layers near the electrolyte. After validation tests, the two-dimensional simulation model was used to calculate the distribution of current density and oxygen concentration transverse to the flow channel in anode-supported SOFCs, with which the oxygen depletion characteristics were investigated in detail. In addition, simulations were also conducted to determine the minimum number of grids required in the transverse direction to efficiently obtain accurate results.

- 기호설명 -

ASR : 접촉저항($\Omega \cdot m^2$)
 D_{ij} : 기체 i, j 쌍의 이성분확산계수(m^2/s)
 D_{iK} : 기체종 i 의 Knudsen 확산계수(m^2/s)
 f_{Γ} : 상대유효도
 i : 전류밀도(A/cm^2)

L, W : 두께, 폭(m)
 \vec{n} : 물 플럭스 벡터($mol/m^2 \cdot s$)
 P_i : i 상 입자의 percolation 확률
 p_i : 기체종 i 의 분압(Pa)
 T : 온도(K)
 V_{cell} : 셀 전압(V)
 x_i : 기체종 i 의 몰분율
 Z : coordination 수

† Corresponding Author, jhnam@daegu.ac.kr

© 2017 The Korean Society of Mechanical Engineers

그리스문자

- ε : 공극률
 φ_{el} : 전자전위(V)
 ϕ_T : Thiele modulus
 Γ_{eff} : 전기화학 유효도($\equiv \Gamma_{eff,0V} \times f_{\Gamma}(\tilde{\eta}_{tot})$)
 η : 과전위(V)
 λ_{tpb}^A : 단위면적당 삼상경계길이(m/m²)
 λ_{tpb}^V : 단위부피당 삼상경계길이(m/m³)
 σ_i : i 상의 전기전도도(S/m)
 τ : 굴곡도

첨자

- el : 전자전도
 io : 이온전도
 PEN : PEN 셀

1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 연료의 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 에너지 변환장치이다. 대형 정지형 발전뿐 아니라 휴대용 및 가스터빈 하이브리드 등으로 다양한 발전 시스템 분야에 활용되고 있다. SOFC는 600°C 이상의 고온에서 작동함으로써 저온형 연료전지에서 사용되는 고가의 백금(Pt) 촉매 대신 니켈(Ni)과 같은 저가의 촉매를 이용하여 제작비용을 줄일 수 있다. 또한 고온의 작동 조건 덕분에 전기화학반응의 효율이 높고, 직접 내부개질을 통해 탄화수소 연료를 바로 사용할 수 있으며, 시스템에서 발생하는 폐열을 활용하여 열효율을 더욱 높일 수 있는 등 장점이 많다.^(1,2)

최근 SOFC의 성능향상을 위하여 전해질 가까이 전기화학반응을 담당하는 반응층을 배치하고 그 외부에 원활한 물질전달을 담당하는 전달층을 배치하는 다층(multi-layer) 또는 경사기능(functionally graded) 전극구조가 많이 연구되고 있다.^(3,4) 이러한 반응층은 대개 활성기능층(active functional layer)이라 지칭되며, 매우 작은 크기의 전자전도체 및 이온전도체 입자를 혼합하여 삼상경계(TPB, three phase boundary)를 증가시키도록 만들어 진다. 음극지지 SOFC의 경우 활성기능층 두께는 대략 10~30 μm 정도로 매우 얇지만 전류생산의 거의 전부를 담당하는 핵심적인 부분이라 할 수 있다.

최근 SOFC의 효율 및 장기 성능 안정성의 향상을 위해 전극 미세구조에 대한 실험적 연구가 활발히 진행되고 있다.⁽⁵⁻⁷⁾ 전극을 구성하는 전자 및 이온전도체의 입자크기 및 체적분율, 단위체적당 TPB 길이, 기체확산과 관련된 공극률, 공극크기, 굴곡도 등 SOFC 성능과 관련된 주요한 전극 미세구조 파라미터들을 진보된 이미징 기법에 의해 측정되고 있으며 또한 장기운전시 이러한 파라미터의 변화를 추적하여 성능변화와의 상관관계도 실험적으로 규명되고 있다. 이론적 연구에서는 전극 미세구조의 영향을 적절히 고려할 수 있는 마이크로 모델을 개발하고 이를 통해 SOFC의 성능예측 및 전극 미세구조를 최적화하는 연구가 다수 진행되어 왔다.⁽⁸⁻¹⁰⁾

전극 마이크로 모델에서 활성기능층 내부에서 일어나는 복잡한 전기화학반응 및 전자전달에 대한 정확한 고려는 필수적이다. 따라서 기존의 모델에서는 수십 μm 두께에 불과한 활성기능층에 최소 10~20개의 격자를 비균일하게 배치하여 해석을 수행하여야 하며 그 결과 계산시간 및 비용이 매우 커지게 된다.^(9,10) 이러한 계산상의 제약은 특히 다차원 및 CFD 해석에 마이크로 모델을 적용하는 경우 더욱 부각될 수밖에 없다. 이 문제점을 해결하고자 최근 전기화학 유효도 모델⁽¹¹⁾이 본 연구자들에 의해 개발되었으며, 이 유효도 모델을 기반으로 음극지지 SOFC에 대한 효율적인 1차원 해석 알고리즘도 제안하였다.⁽¹²⁾

SOFC 전극에 대한 전기화학 유효도 개념은 이전에 Costamagna⁽⁸⁾에 의해 제안되었으나, 선형적인 전달전류/과전위 관계식에 기반하여 낮은 전류밀도 범위에 대해서만 적용이 가능하였다. 반면에 새로 제안된 전기화학 유효도 모델⁽¹¹⁾은 SOFC 해석에 널리 사용되는 비선형 반응식인 대칭 Butler-Volmer 식에 기반하여 모든 전류밀도 범위에 대해 적용이 가능한 장점을 가진다. 따라서 본 논문에서는 우선 유효도 모델을 적용하여 SOFC에 대한 효율적인 2차원 해석모델을 개발하고, 기존 마이크로 모델^(9,10) 결과와 비교하여 정확도를 검증하였다. 또한 해석 효율성 및 결과의 정확성을 확보하기 위한 유로 횡방향의 최소 격자수에 대한 평가를 진행하고, 이후 개발된 해석 모델을 가지고 그 중요성에 비해 연구가 부족한 SOFC 양극에서의 산소 확산 및 고갈 특성에 대한 파라미터 연구를 수행하였다.

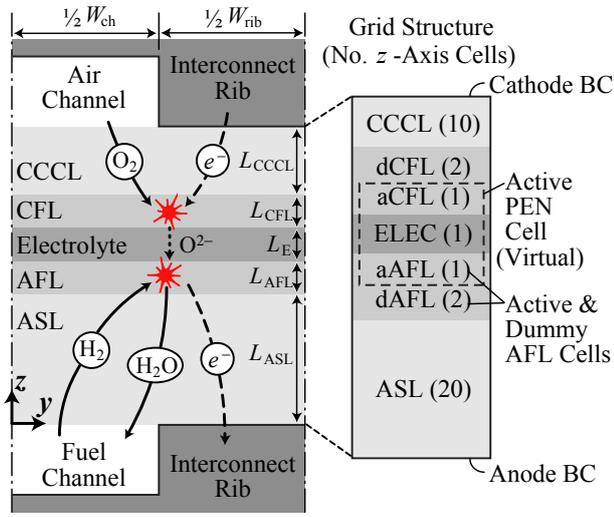


Fig. 1 The structure of an anode-supported planar SOFC considered in this study, along with the grid structure for simulations

2. 이론 및 계산

2.1 SOFC 구조 및 해석영역

음극지지 평판형 SOFC의 구조 및 작동원리를 Fig. 1에서 나타내고 있다. 본 연구에서는 대칭을 고려하여 연결재 리브(interconnect rib)와 유동 채널의 절반에 해당하는 2차원 영역만을 해석영역으로 설정하였다. 유로 폭(W_{ch})과 리브 폭(W_{rib})은 동일하며 기본 케이스에 대해 각각 1 mm로 설정하였다.

Fig. 1에서와 같이 음극지지 평판형 SOFC의 전극은 다층구조를 가지는 경우가 많다. 음극의 경우에는 음극기능층(AFL, anode functional layer)과 음극지지층(ASL, anode substrate layer)의 2층구조로 각각 $\sim 20 \mu\text{m}$ 와 $\sim 1 \text{ mm}$ 정도의 두께로 만들어진다. 2층 구조로 제작되는 양극은 양극기능층(CFL, cathode functional layer)과 양극전류수집층(CCCL, cathode current collector layer)으로 구성되며 두께는 각각 $\sim 20 \mu\text{m}$, $\sim 50 \mu\text{m}$ 정도이다. 중심부의 고체 전해질은 산소이온 전도성을 가진 YSZ(Ytria-stabilized Zirconia)로 대략 $10 \mu\text{m}$ 정도의 얇은 두께로 만들어져 빠른 산소이온의 전도를 가능케 한다. SOFC 음극은 전자전도체인 Ni과 이온전도체인 YSZ의 세라믹-금속(cermet) 혼합물로 구성되며, 양극 또한 CFL은 전자전도체인 LSM(Lanthanum Strontium Manganite)과 YSZ의 혼합물로, CCCL은 LSM로 구성된다. SOFC의 음극

과 양극은 모두 원활한 기체확산을 위하여 다공성을 가지고 있다.

Fig. 1에서는 본 해석모델에서 사용하는 z -방향 격자구조도 괄호 안에 균일크기로 이산화된 셀 개수를 표시하여 나타내었다. 기존 마이크로 모델과는 다르게 AFL 및 CFL에 z -방향으로 3개의 체적셀만을 배치하여 수치해석을 수행하였다. 여기서 활성셀(aAFL, aCFL) 및 더미셀(dAFL, dCFL)은 유효도 모델의 적용하기 위한 구분이며, 전기화학 반응이 활성셀에 집중된 것처럼 물질전달 해석에서 처리하게 된다. 이때 aAFL, ELEC, aCFL의 3개의 셀을 묶어 PEN 셀이라는 가상의 영역을 만들고 이 영역에서 생성되는 전류밀도 i_{PEN} 을 유효도 모델을 통해 정확하게 계산한다. 따라서 개별적인 PEN 셀에 대한 해석은 1차원 해석이라 할 수 있다. y -방향 격자는 기본 케이스에서 20개의 체적셀을 배치하였으며(채널 및 리브 아래의 격자수는 동일하게 설정), 최적 격자수의 검토를 위해 6~100개로 변화시켰다.

2.2 전극 미세구조

해석에 필요한 SOFC 전극의 미세구조 파라미터는 이성분 구형입자의 랜덤패킹(binary random packing)에서 유도된 통계적인 관계식⁽¹³⁾을 통해 구하였다. 전극을 구성하는 입자에 대한 평균적인 접촉수를 coordination 수라 지칭하며 전자전도 및 이온전도체 입자에 대해 아래와 같다.

$$Z_{el} = 3 + \frac{Z-3}{n_{el} + (1-n_{el})\alpha^2} \quad (1)$$

$$Z_{io} = 3 + \frac{(Z-3)\alpha^2}{n_{el} + (1-n_{el})\alpha^2} \quad (2)$$

$$Z_{i-j} = n_j \frac{Z_i Z_j}{Z} \quad (3)$$

$$n_{el} = \frac{\alpha^3 \phi_{el}}{1 - \phi_{el} + \alpha^3 \phi_{el}} \quad (4)$$

식 (1), (2)의 Z_i 는 i 상 입자가 다른 입자와 접촉하는 coordination 수, 식 (3)의 Z_{i-j} 는 i 상 입자를 기준으로 j 상 입자와 접촉하는 coordination 수를 나타낸다. 위에서 Z 는 모든 입자에 대한 평균적인 coordination 수로 6이다. 또한 식 (4)는 전자

Table 1 Microstructural and geometrical parameters for the anode-supported planar SOFC

Parameters	ASL	AFL	CFL	CCCL
Thickness, L	1 mm	20 μm	20 μm	50 μm
Porosity, ε	0.5	0.25	0.25	0.5
Tortuosity, τ	3.0	3.0	3.0	3.0
Particle diameter, $d_{el} (\equiv d_{io})$	1.0 μm	0.5 μm	0.5 μm	1.0 μm
Volume fraction, $\phi_{el} (= 1 - \phi_{io})$	0.5	0.5	0.5	0.5

전도상 입자의 체적분율(ϕ_{el})과 개수분율(n_{el}) 간의 관계식을 나타내며, 여기서 α 는 이온전도체 입자와 전자전도체 입자의 직경비로 $\alpha \equiv d_{io}/d_{el}$ 로 정의된다.

각각 상의 입자들이 전체 영역에 걸쳐 연결된 네트워크를 구성하는 현상을 percolation이라 지칭한다. 위에서 정의된 coordination 수를 통해 i 상 입자의 percolation 확률(P_i)를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$P_i = \left[1 - \left(\frac{4.236 - Z_{i-i}}{2.472} \right)^{2.5} \right]^{0.4} \quad (5)$$

식 (5)의 percolation 확률을 이용하면 전극의 각 상에 대한 유효전도도($\sigma_{el,eff}$ 및 $\sigma_{io,eff}$) 및 단위 부피당 삼상계면(λ_{tpb}^V) 혹은 단위면적당 삼상계면(λ_{tpb}^A) 을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\sigma_{i,eff} = \sigma_i^o [(1 - \varepsilon)\phi_i P_i]^{1.5} \quad (6)$$

$$\lambda_{tpb}^V = \pi d_c^V N_t n_{io} n_{el} \frac{Z_{io} Z_{el}}{Z} P_{io} P_{el} \quad (7)$$

$$\lambda_{tpb}^A = \pi d_c^A N_t d_{el} n_{el} P_{el} \quad (8)$$

위에서 σ_i^o 는 i 상 물질의 기본 전도도를 ε 은 공극률을 나타낸다. 또한 단위체적당 입자수 N_t , 접촉 목지름 d_c^V , d_c^A 는 다음과 같다($\theta_c=30^\circ$ 가정).

$$N_t = \frac{1 - \varepsilon}{\frac{\pi}{6} d_{el}^3 [n_{el} + (1 - n_{el})\alpha^3]} \quad (9)$$

$$d_c^V = \sin(\theta_c/2) \min(d_{io}, d_{el}) \quad (10)$$

$$d_c^A = \sin(\theta_c/2) d_{el} \quad (11)$$

음극지지 SOFC 전극에 대한 기본적인 미세구조 및 치수 파라미터는 Table 1에 정리되어 있다. Table 1에서 전자전도상, 이온전도상의 입자 크기는 각 영역에서 동일한 것으로 정의하였으며, 각 상의 체적분율도 50%로 동일하게 설정하였다.

2.3 지배방정식

기존 마이크로 모델에서는 AFL과 CFL에 10~20개의 많은 격자를 배치하여 전자전위(φ_{el})와 이온전위(φ_{io})를 주요변수로 해석해야 한다.^(9,10) 반면에 유효도 기반 모델에서는 AFL, CFL에서의 전류생산을 유효도를 통해 결정하므로 주요변수로 전자전위만 계산하면 된다. 전자에 대한 전하 보존방정식은 다음과 같다.

$$\nabla \cdot (-\sigma_{el,eff} \nabla \varphi_{el}) = s_{el} \quad (12)$$

$$s_{el} = \begin{cases} -i_{PEN}/L_{aAFL} & \text{for aAFL cells} \\ +i_{PEN}/L_{aCFL} & \text{for aCFL cells} \end{cases} \quad (13)$$

위의 지배방정식은 전해질 영역을 제외한 모든 영역에서 풀게 된다. i_{PEN} 은 PEN 셀에서의 전류생산으로 항상 양(+)의 값으로 정의되며, 따라서 aAFL 셀에서는 전하싱크(charge sink)로 aCFL 셀에서는 전하소스(charge source)로 나타난다. i_{PEN} 의 계산은 아래 유효도 모델에 대한 설명에서 자세하게 정리하기로 한다.

전자전위에 대한 경계조건은 리브와 접촉하는 음극(ABC) 및 양극 경계(CBC)에 대해 접촉저항(ASR)을 고려하여 다음과 같이 지정되었다. 전극/채널 계면이나 전극/전해질 계면 등 다른 모든 전극의 경계에서는 전자전류가 흐르지 않는 조건이 지정되었다.

$$-\sigma_{el,eff} \nabla \varphi_{el} = \frac{0 - \varphi_{el}}{ASR} \quad \text{at ABC w/rib} \quad (14)$$

$$-\sigma_{el,eff} \nabla \varphi_{el} = \frac{\varphi_{el} - V_{cell}}{ASR} \quad \text{at CBC w/rib} \quad (15)$$

$$\nabla \varphi_{el} = 0 \quad \text{at other electrode boundaries} \quad (16)$$

물질전달에 대한 지배방정식은 기존 마이크로 모델^(9,10)과 동일하며 기체종 i 에 대한 질량보존방

정식은 다음과 같다.

$$\nabla \cdot \vec{n}_i = s_{m,i} \quad (17)$$

$$s_{m,i} = \begin{cases} i_{PEN}\beta_i/L_{aAFL} & \text{for aAFL Cells} \\ i_{PEN}\beta_i/L_{aCFL} & \text{for aCFL Cells} \end{cases} \quad (18)$$

위의 물질전달 지배방정식은 전해질을 제외한 모든 영역에서 계산하며, 전기화학 반응에 따른 생성항은 aAFL, aCFL 셀에만 존재한다. 여기서 \vec{n}_i 는 기체종 i 의 몰 플럭스이며 β_i 는 전류밀도에 서 물질생성항을 구하는 환산인자이다. β_i 는 수소(H_2)에 대해 $-1/2F$, 산소(O_2)에 대해 $-1/4F$, 수증기(H_2O)에 대해 $+1/2F$ 의 값을 가진다.

물질전달에 대한 경계조건은 채널과 접촉하는 음극(ABC) 및 양극 경계(CBC)에 대해 지정된 분압조건이 부여되며 그 외의 경계로는 물질전달이 일어나지 않는 조건이 부여된다.

$$p_{H_2} = p_{H_2}^{\infty}, p_{H_2O} = p_{H_2O}^{\infty} \text{ at ABC w/ channel} \quad (19)$$

$$p_{O_2} = p_{O_2}^{\infty}, p_{N_2} = p_{N_2}^{\infty} \text{ at CBC w/ channel} \quad (20)$$

$$\vec{n}_i = 0 \text{ at other electrode boundaries} \quad (21)$$

본 연구에서는 20 μm 인 AFL 및 CFL에 대하여 aAFL 및 aCFL의 격자크기를 5 μm 로 정의하였다. 일반적인 음극지지 평판형 SOFC의 운전에서 전기화학반응의 90% 이상이 전해질에 가까운 5 μm 이내의 두께에서 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서 aAFL과 aCFL의 격자크기를 5 μm 로 두어 전자전위나 기체분압에 대해 정확한 결과를 얻을 수 있도록 하였다.⁽¹²⁾

2.4 유효도 모델

전기화학 유효도 모델⁽¹¹⁾은 복잡한 전기화학반응 및 전하전달 현상에 대한 해석 없이도 활성기 능층 내부에서 일어나는 전류생산량을 간단하게 결정할 수 있도록 한다. 전극의 전기화학 유효도 (Γ_{eff})는 다음과 같이 정의된다. 전극 내부의 최대 생산 전류밀도(i_{max}^A)는 대칭 Butler-Volmer 반응식을 고려하는 경우 식 (23)과 같이 결정된다.

$$\Gamma_{eff} = \frac{i_{real}^A}{i_{max}^A} = \frac{\text{전극의 실제 생산 전류밀도}}{\text{전극의 최대 생산 전류밀도}} \quad (22)$$

$$i_{max}^A = 2i_{tpb}\lambda_{tpb}^V \sinh\left(\frac{kF\eta_{tot}}{RT}\right) \times L_{FL} \quad (23)$$

위에서 i_{tpb} 는 TPB 길이당 교환전류밀도이며, F 는 Faraday 수(96485 C/mol), R 는 일반기체상수 (8.314 J/mol·K), T 는 절대온도, η_{tot} 은 전극에 부과되는 총 과전위, L_{FL} 은 활성층 두께로 음극의 경우 L_{AFL} , 양극의 경우 L_{CFL} 이다. 또한 k 는 전달계수와 반응 전자수의 곱($k = \alpha n_e$)으로, 대칭 Butler-Volmer 반응식의 경우 음극에서 $k = 1$, 양극에서 $k = 2$ 이다.

식 (23)에서 i_{max}^A 는 전극내 모든 TPB에 η_{tot} 의 과전위가 균일하게 부과되는 경우에 얻어지는 최대 전류밀도로 계산된다. 그러나 실제로는 낮은 이온전도도로 인하여 개별 TPB에 부과되는 과전위는 η_{tot} 보다 낮아질 수 밖에 없다. Shin and Nam⁽¹¹⁾은 두께가 얇은 활성기 능층 내부에서 균일한 전자전위 및 운전조건(온도, 압력, 기체 농도 등)을 가정한 수치해석을 통하여 전기화학 유효도(Γ_{eff})가 다음과 같이 기본유효도와 상대유효도로 분리될 수 있음을 보였다.

$$\Gamma_{eff} = \Gamma_{eff,0V} \times f_{\Gamma}(\tilde{\eta}_{tot}) = \frac{\tanh(\phi_T)}{\phi_T} \times f_{\Gamma}(\tilde{\eta}_{tot}) \quad (24)$$

$$\phi_T = L_{FL} \sqrt{\frac{2kFi_{tpb}\lambda_{tpb}^V}{\sigma_{io,eff}RT}} \quad (25)$$

위의 식에서 기본유효도($\Gamma_{eff,0V}$)는 전극에 부과된 총 과전위가 0V으로 수렴할 때의 유효도를 의미하며, 상대유효도(f_{Γ})는 유한한 총 과전위에서 나타나는 값이다. 또한 식 (24)의 ϕ_T 는 전기화학반응의 Thiele modulus이다.

Shin and Nam⁽¹¹⁾은 $f_{\Gamma}(\tilde{\eta}_{tot})$ 가 무차원 총 과전위 $\tilde{\eta}_{tot} (= kF\eta_{tot}/RT)$ 의 함수임을 보였으며, 수치해석 결과로 얻은 상대유효도를 쉽게 찾을 수 있는 curve-fitting 상관식을 다음과 같이 제안하였다. 이 상관식은 대칭 Butler-Volmer 반응식에 대해 일반적인 SOFC의 작동조건(ϕ_T 및 $\tilde{\eta}_{tot}$)에서 1~2% 이내의 오차를 나타내는 것으로 나타났다. 여기서 a, b, c, d 는 상관계수들로 ϕ_T 에 따른 테이블 값이 Shin and Nam⁽¹¹⁾에 주어져 있다.

$$f_I(\tilde{\eta}_{tot}) = \min\left(1, \frac{a}{\left[1 + \exp\left(\frac{\tilde{\eta}_{tot} - c}{b}\right)\right]^d}\right) \quad (26)$$

결국 전극의 전류밀도(i_{FL}^A)은 식 (23)과 (24)로 계산되는 전극내부 삼상계면(λ_{tpb}^V)에서의 전류생산과 전해질표면 삼상계면(λ_{tpb}^A)에서의 전류생산을 합하여 다음과 같이 계산된다. 여기서 전해질표면 삼상계면 λ_{tpb}^A 의 유효도는 항상 1이다.

$$i_{FL}^A = 2i_{tpb}(\lambda_{tpb}^V L_{FL} \Gamma_{eff} + \lambda_{tpb}^A) \sinh\left(\frac{kF\eta_{tot}}{RT}\right) \quad (27)$$

본 연구에서는 Ni/YSZ 패턴 음극에 관한 실험 결과⁽¹⁴⁾와 LSM/YSZ 패턴 양극에 관한 실험 결과⁽¹⁵⁾를 이용하여 음극과 양극에서의 교환전류밀도를 결정하였다.

$$i_{tpb,A} = \frac{RT}{2F} \frac{p_{H_2}^{0.11} \min(p_{H_2O}, 14000)^{0.67}}{1.645 \exp(10212/T)} \quad (28)$$

$$i_{tpb,C} = \frac{RT}{4F} \frac{p_{O_2}^{0.25}}{0.00136 \exp(10212/T)} \quad (29)$$

2.5 물질전달 모델

본 연구에서는 다공성 전극에서의 이성분 확산 및 Knudsen 확산을 고려하여 기체종 i 의 몰 플럭스(\vec{n}_i)를 결정한다. 이성분 기체($i=1, 2$)에 대한 Maxwell-Stefan 방정식을 행렬 형식으로 정리하면 다음과 같다.⁽¹⁶⁾

$$-\frac{1}{RT} \begin{pmatrix} \nabla p_1 \\ \nabla p_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{x_2}{D_{12}^e} + \frac{1}{D_{1K}^e} & -\frac{x_1}{D_{12}^e} \\ -\frac{x_2}{D_{12}^e} & \frac{x_1}{D_{12}^e} + \frac{1}{D_{2K}^e} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{n}_1 \\ \vec{n}_2 \end{pmatrix} \quad (30)$$

위의 식에서 x_i 는 기체종 i 의 몰분율을 의미하며, 또한 D_{iK}^e 유효 Knudsen 확산계수, D_{ij}^e 는 유효 이성분 확산계수로 다음과 같이 계산된다.⁽¹⁷⁾

$$D_{ij}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{0.0143 T^{1.75}}{p_i M_{ij}^{1/2} (V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2} \quad [m^2/s] \quad (31)$$

$$D_{iK}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{97}{2} d_{pore} \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad [m^2/s] \quad (32)$$

$$d_{pore} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \min(d_{el}, d_{io}) \quad (33)$$

위의 식 (31), (32)에서 온도(T)는 K 단위, 전체 압력(p_t)은 Pa 단위를 사용하여야 한다. 기체종 i 의 분자량(M_i)은 수소 2.02 kg/kmol, 수증기 18.02 kg/kmol, 산소 32 kg/kmol, 질소 28.01 kg/kmol이며, 평균 분자량(M_{ij})는 각 분자량의 조화평균으로 $M_{ij} = 2(1/M_i + 1/M_j)^{-1}$ 로 계산하면 된다. 또한 V_i 는 기체의 확산체적으로 수소 6.12, 수증기 13.1, 산소 16.3, 질소 18.5이다. 식 (33)의 평균 공극크기(d_{pore})는 다공성 전극의 수력직경과 동일하다고 가정하여 결정하였다. 수치해석에서는 식 (30)의 이성분 기체에 대한 Maxwell-Stefan 방정식을 역행렬 변환을 통하여 다음과 같은 형태로 몰 플럭스를 표현하고 지배방정식을 이산화한다.^(9,10)

$$\begin{cases} \vec{n}_1 = -\frac{1}{RT} (k_1 \nabla p_1 + k_2 p_1 \nabla p_1) \\ \vec{n}_2 = -\frac{1}{RT} (k_3 \nabla p_2 + k_4 p_2 \nabla p_2) \end{cases} \quad (34)$$

2.6 해석절차

PEN 셀에서의 전류밀도 i_{PEN} 은 식(13), (18)과 같이 전자전위(φ_{el})와 기체분압(p_i)에 대한 지배방정식의 생성항으로 나타난다. 또한 계산된 전자전위와 기체분압은 Nernst 포텐셜 및 저항손실, 농도손실에 영향을 미쳐 다시 i_{PEN} 을 변화시키게 된다. 따라서 수치해석은 먼저 변수를 초기화하고 물성들을 설정한 후, 주요변수인 φ_{el} , p_i , i_{PEN} 순서로 반복계산을 수행하여 수렴시킨다.

Fig. 1에서 1개의 PEN 셀은 aAFL, ELEC, aCFL의 3개의 셀들이 결합된 가상의 셀로 각각의 PEN 셀에 대한 i_{PEN} 은 서로 독립적(1차원 해석)으로 계산된다.⁽¹²⁾ 우선 PEN에 걸리는 총 과전위(η_{PEN})는 이전 반복계산에서 얻어진 aAFL에서의 수소 및 수증기분압, 전자전위와 ELEC에서의 온도, 그리고 aCFL에서의 산소분압 및 전자전위를 통해 다음과 같이 계산된다.

$$\eta_{PEN} = \varphi_{PEN}^o - \eta_{ohm,el} - V_{cell} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{PEN}^o = & -\frac{\Delta g_{f,H_2O}^o(T_{@ELEC})}{2F} \\ & + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p_{H_2@aAFL}}{p_{H_2O@aAFL}} \left(\frac{p_{O_2@aCFL}}{100,000} \right)^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (36)$$

Table 2 Operating conditions for the simulation of the anode-supported planar SOFC

Operating temperature, T	700°C
Operating pressure, p_t	100000 Pa
H ₂ mole fraction, $x_{H_2}^\infty$	0.97
O ₂ mole fraction, $x_{O_2}^\infty$	0.21
Rib width, W_{rib}	1 mm
Channel width, W_{rib}	1 mm
Contact resistance, ASR	0.095 Ω-cm ²

$$\eta_{ohm,el} = 0 - \varphi_{el@aAFL} + \varphi_{el@aCFL} - V_{cell} \quad (37)$$

식 (35)로 계산된 η_{PEN} 은 결국 고체전해질에서의 이온전도에 따른 과전위와 음극과 양극에서의 전기화학반응/전하전도에 의한 과전위의 총합과 동일하다. 따라서 이전 반복계산에서 얻어진 AFL 및 CFL의 작동조건에서 총 PEN 과전위(η_{PEN})을 도출하는 전류밀도(i_{PEN})를 결정하는 문제로 정리된다. 본 연구에서는 다음과 같이 이전 반복계산의 결과에서 우선 PEN 저항(r_{PEN})을 결정한 후 다음 식을 통해 i_{PEN} 을 계산한다. 보다 상세한 계산 알고리즘은 Shin 등⁽¹²⁾을 참고하라.

$$i_{PEN} = \frac{\eta_{PEN}}{r_{PEN}} \quad (38)$$

본 연구에서는 양극에서의 산소고갈 현상에 대해 고려하는 바 기체분압이 매우 낮아져 수렴이 불가능 할 때에 대한 처리방법이 필요하다. 반복계산 중에 어떤 PEN 셀에 포함된 aAFL 셀의 수소분압 또는 aCFL 셀의 산소분압이 0 Pa 이하로 떨어지는 경우, 일단 그 셀의 i_{PEN} 을 0으로 조정하고 전류밀도에 대한 그 셀의 이완계수도 일정한 비율(0.5)로 줄여 다시 계산한다. 만약 어떤 PEN 셀의 이완계수가 처음 설정한 값의 0.5% 이하로 떨어지면 그 셀은 반응기체가 고갈된 것으로 판정하고 i_{PEN} 을 계산하지 않도록 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 해석모델 검증

본 연구에서 개발된 유효도 기반 마이크로 해석모델의 정확성은 기존의 검증된 마이크로 해석

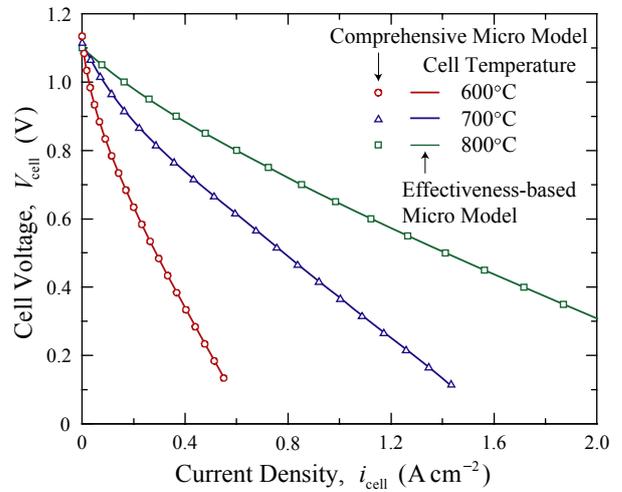


Fig. 2 Comparison of current-voltage performance curves for the single-cell IT-SOFC obtained by the comprehensive microscale model^(9,10) and the present effectiveness-based model

모델^(9,10)과의 결과 비교를 통해 검증하였다. 해석에 사용된 기본 운전조건은 Table 2에 나타내었으며, 앞서 Table 1의 전극 미세구조 및 치수 파라미터도 사용되었다. 마이크로 해석모델의 결과는 AFL 및 CFL에 z-방향으로 각각 20개의 비균일 체적셀(최대/최소 셀크기비 14)을 배치하여 얻어졌으며, 반면에 본 유효도 기반 해석모델은 AFL 및 CFL에 각각 3개의 셀을 배치하여 얻어졌다. y-방향으로는 두 모델 모두 20개의 체적셀을 배치하여 해석하였다.

Fig. 2는 작동온도 600, 700, 800°C에 대하여 두 가지 모델로 얻어진 전류밀도-전압($i-V$) 성능곡선을 비교하고 있다. 성능곡선이 비교적 잘 일치하는 것으로부터 본 연구에서 개발된 유효도 기반 마이크로 해석모델의 신뢰성을 확인할 수 있다. Fig. 2에서 전류밀도가 높을수록 산소고갈의 문제로 차이가 커지는 것을 관찰할 수 있으나, 동일한 전압에서 전류밀도 차이가 최대 2% 이내로 나타나 결과에 큰 영향을 미치지 않았다. 게다가 기존 마이크로 모델에 비해 계산속도가 3배 이상 빠른 것으로 평가되어 비하여 유효도 기반 마이크로 해석모델이 정확도는 유지하면서 효율성이 높은 모델임을 확인하였다.

3.2 격자수 최적화

접속자 리브 및 채널 경계가 SOFC 성능에 미치는 영향을 정확하게 해석하기 위해서는 유로

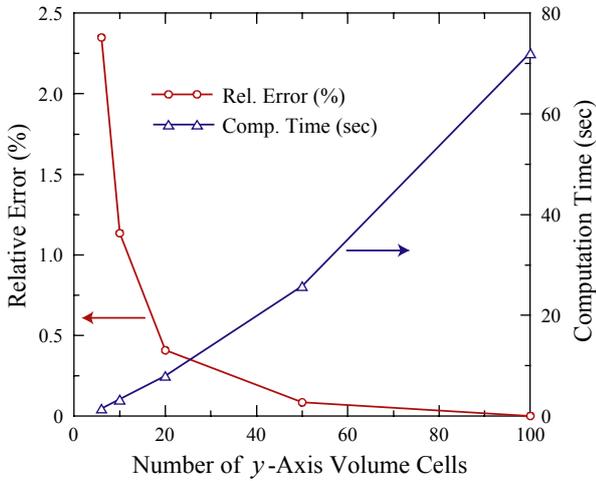


Fig. 3 The effects of the y -axis cell number on the computation time and relative error in the current density at $V_{cell} = 0.7$ V. The current density obtained with 100 volume cells in the lateral direction is assumed accurate

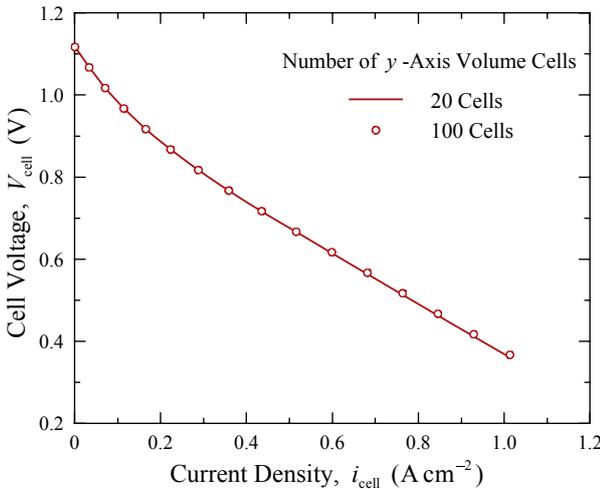


Fig. 4 Comparison of current-voltage performance curves obtained with the y -axis cell number of 20 and 100

횡방향(y -방향) 격자수가 많은 것이 유리하다. 그러나 격자수가 많아지면 계산시간이 증가하므로 최적의 격자수에 대한 연구를 진행하였다. y -방향 체적셀의 개수를 6, 10, 20, 50, 100(절반을 리브 아래, 절반을 채널 아래에 배치)으로 변경시키면서 해석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 상대오차의 산정은 100개의 체적셀을 배치한 결과를 정확한 값으로 상정하고 이를 기준으로 작동전압(V_{cell})이 0.7 V인 경우 얻어진 전류밀도에 대한 오차이다. Fig. 3에서 체적셀의

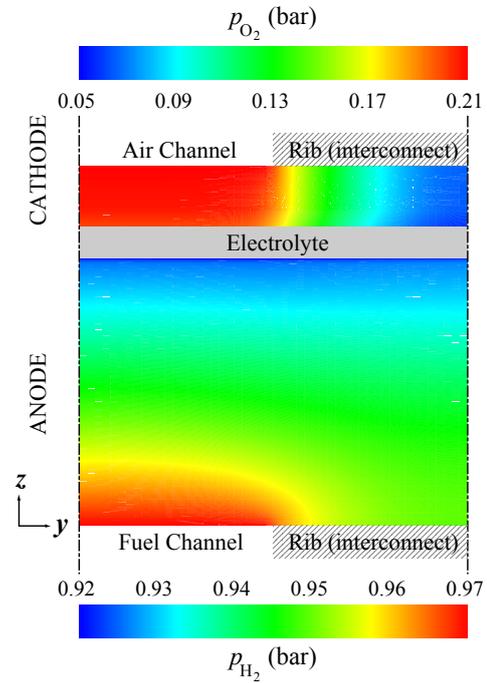


Fig. 5 The simulated distribution of hydrogen and oxygen in the anode and cathode of the anode-supported SOFC at $V_{cell} = 0.7$ V

개수가 20개 정도일 때 오차율이 0.5% 근방이면 서도 계산도 충분히 빠른 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4에서 y -방향 체적셀의 개수가 20과 100인 경우에 대한 전압-전류 성능곡선을 비교하였다. 두 결과가 잘 일치하는 것을 확인하였으며, 따라서 이후 해석에서는 y -방향 체적셀의 개수를 20으로 고정하여 계산하였다.

3.3 전극내 농도분포

Fig. 5에서 음극지지 평판형 SOFC 전극에서의 수소와 산소의 분포에 대한 해석결과를 분압으로 나타내었다. 이 분포는 작동전압 0.7 V에서 얻어진 결과이다. Fig. 5에서 음극의 경우 전극두께가 충분히 커서(1.02 mm) 수소의 확산이 잘 일어나고 그 결과 전해질 근처에서 y -방향 수소분압이 거의 일정하다. 양극의 경우에는 두께가 얇아(70 μm) 채널아래에서는 산소분압이 충분히 높지만, 리브아래에서는 확산이 잘 되지 않아 안쪽으로 갈수록 산소가 거의 고갈되어 감을 확인할 수 있다. 따라서 채널아래 영역에 비해 리브아래 영역에서 전류생산이 적어지게 되고 특히 전체 작동 전류가 더 높아지는 경우 리브 가장 안쪽부터 산소고갈이 발생하여 성능이 저하되게 된다.

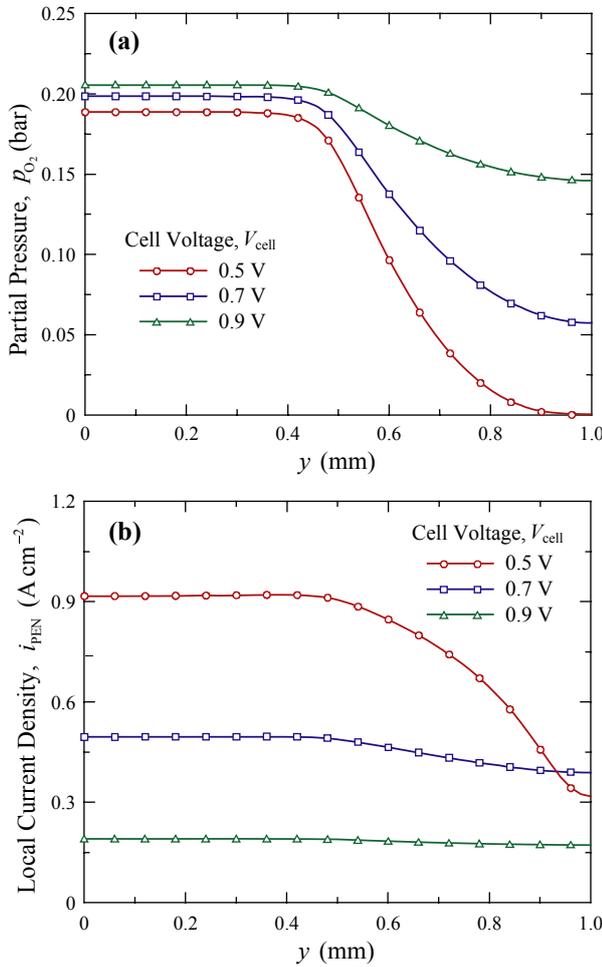


Fig. 6 The simulated distribution of variables along the y -direction: (a) oxygen concentration at aCFL cells and (b) local current density at PEN cells

Fig. 6은 aCFL 셀에서의 산소분압의 y -방향 분포 및 PEN 셀에서 계산된 전류밀도 분포를 나타내었다. 작동전압 0.5, 0.7, 0.9 V의 총 3가지 경우에 대한 결과를 비교하였으며, 채널아래 영역이 $0 < y < 0.5$ mm, 리브아래 영역이 $0.5 < y < 1$ mm에 해당한다. Fig. 6(a)에서 작동전압이 낮아질수록 리브아래 영역에서의 산소분압이 더욱 감소하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6(b)에서 작동전압 0.9 V에서는 전류생산이 거의 균일하지만 작동전압 0.5 V로 낮아지게 되면 리브아래의 전류생산이 급격하게 감소함을 관찰할 수 있다. 이러한 경향은 앞서 Fig. 6(a)에서 관찰된 산소고갈의 영향으로 설명할 수 있으며, CCCL의 두께가 상대적으로 얇기 때문에 리브아래로의 산소확산이 충분치 않아 전류생산을 제한하기 때문이다.

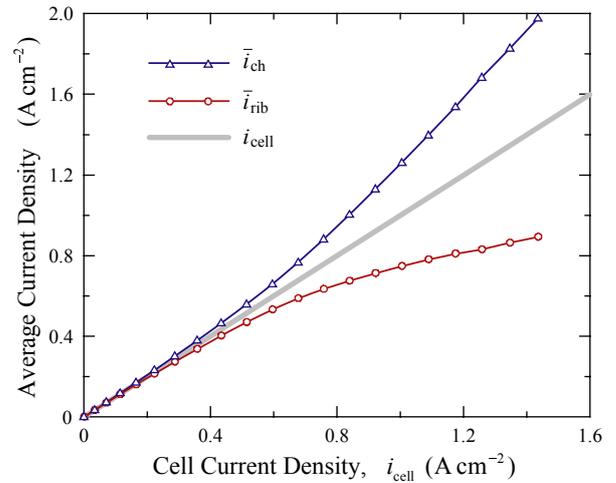


Fig. 7 Average current densities under the flow channel (\bar{i}_{ch}) and the interconnect rib (\bar{i}_{rib}) at the base case conditions

3.4 산소고갈 특성

이번 절에서는 음극지지 평판형 SOFC의 산소고갈 특성 및 그에 따른 전류생산 불균일을 수치적으로 연구하였다. 산소고갈 특성에 영향을 주는 파라미터로 채널에서의 산소농도($x_{O_2}^\infty$), CCCL의 두께(L_{CCCL}) 및 리브 폭(W_{rib})을 변화시키면서 해석을 수행하였다.

먼저 Fig. 7에서 기본 케이스에 대해 SOFC 셀 전류밀도(i_{cell})에 따른 채널아래와 리브아래에서 생산되는 영역별 평균적인 전류밀도(\bar{i}_{ch} 및 \bar{i}_{rib})를 나타내었다. 셀 전류밀도가 커질수록 채널 및 리브아래 영역에서 생산되는 평균 전류밀도의 차이가 점점 더 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 음극지지 평판형 SOFC의 경우 일반적으로 양극의 두께가 대략 $\sim 100\ \mu m$ 내외로 매우 얇아 리브아래 영역의 물질전달 저항이 채널아래 영역보다 매우 크다. 그 결과 리브아래 영역의 산소농도가 낮아지게 되고 농도 과전위가 증가함에 따라 전기화학반응 효율도 감소하게 된다.

Fig. 8(a)는 공기채널에서의 산소농도($x_{O_2}^\infty$)가 변하는 경우에 대한 채널아래 및 리브아래 전류밀도를 비교한 그래프이다. 긴 유로를 가진 SOFC 스택을 고려하면 입구근처 공기채널에서의 산소농도는 대략 21%이지만 스택 출구로 갈수록 산소가 전류생산에 소모되어 그 농도가 낮아지게 된다. 채널의 산소농도가 떨어질수록 리브아래에서의 산소고갈 현상이 더욱 심해지고 그 결과 전

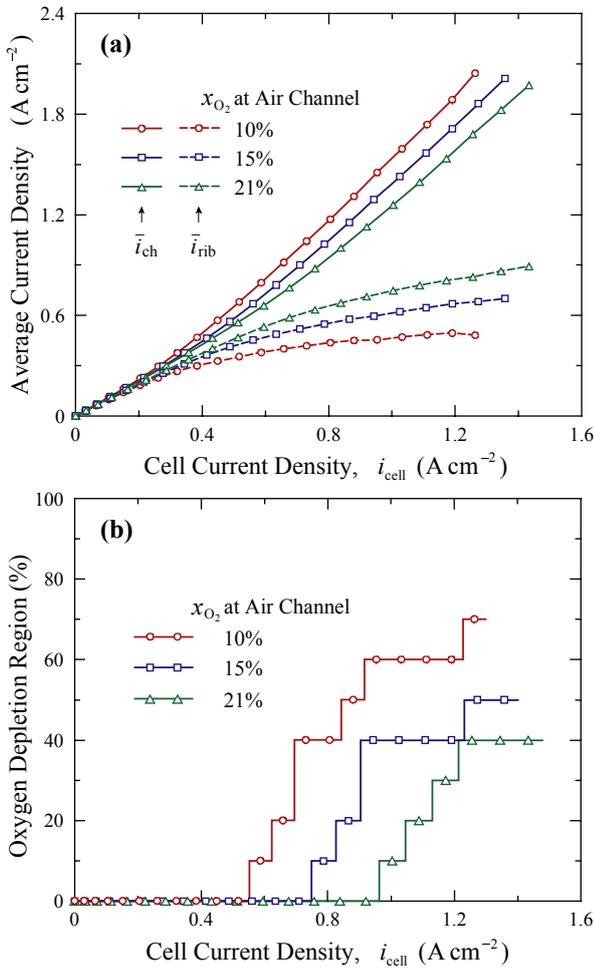


Fig. 8 Effects of channel oxygen concentration on (a) the under-channel and under-rib current density and (b) the size of the oxygen depleted region under the interconnect rib

류생산의 불균일성이 증폭되는 것이다. Fig. 8(a)에서 셀 전류밀도 1 A/cm^2 에서 영역별 전류밀도를 살펴보면, 산소농도 21%일 때 \bar{i}_{ch} 이 \bar{i}_{rib} 의 대략 1.7배 정도이지만 농도 10%로 낮아지면 대략 4배가 되어 크게 불균일성이 증가한다.

Fig. 8(b)은 셀 전류밀도에 따른 산소고갈 영역의 비율을 나타낸다. 여기서 100%는 리브아래 모든 영역에서 산소고갈이 나타남을 의미한다. 해석 알고리즘에서는 반복계산 중에 지속적으로 산소고갈(산소분압이 음수로 계산)이 나타나는 PEN 셀은 전기화학반응에 참여하지 않도록 설정하는 방식을 취한다. 일반적으로 산소고갈 영역은 리브아래 가장 안쪽에 위치하는 PEN 셀에서부터 발생하여 점차 그 크기가 커진다. 셀 전류밀도 1 A/cm^2 인 경우를 살펴보면, 산소농도가 21%인 경

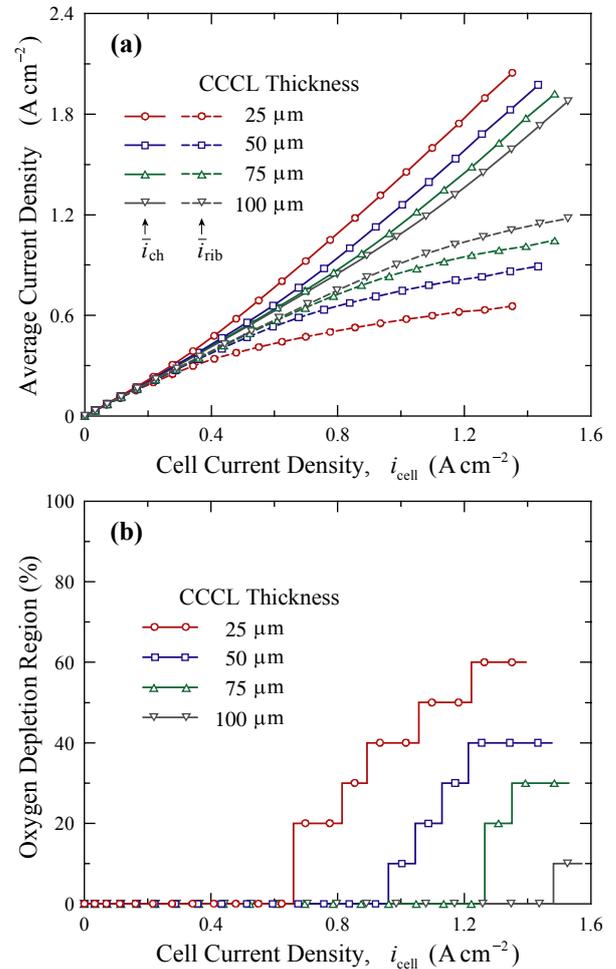


Fig. 9 Effects of the thickness of CCCL on (a) the under-channel and under-rib current density and (b) the size of the oxygen depleted region under the interconnect rib

우 리브아래 영역의 10%에서 산소고갈이 나타나지만 산소농도가 10%로 낮아지는 경우 그 크기가 60%까지 증가하는 것으로 나타난다.

다음으로 CCCL의 두께(L_{CCCL})에 따른 산소고갈 특성의 해석결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)에서 CCCL의 두께가 커질수록 \bar{i}_{ch} 과 \bar{i}_{rib} 의 차이가 줄어들어 전류생산의 균일성이 증가함을 확인할 수 있다. 이 결과는 양극의 CCCL 두께가 증가할수록 산소의 물질전달을 위한 공간이 확보되고 따라서 리브의 안쪽까지 산소확산이 잘 일어나기 때문이다. 이는 Fig. 9(b)에서도 잘 알 수 있는데 CCCL이 대략 $100\text{ }\mu\text{m}$ 정도까지 두꺼워지면 비교적 높은 전류에서도 리브아래에서 산소고갈 현상이 거의 나타나지 않는다. 그러나 CCCL 두께에 따라서 채널아래의 물질전달 저항이 증가

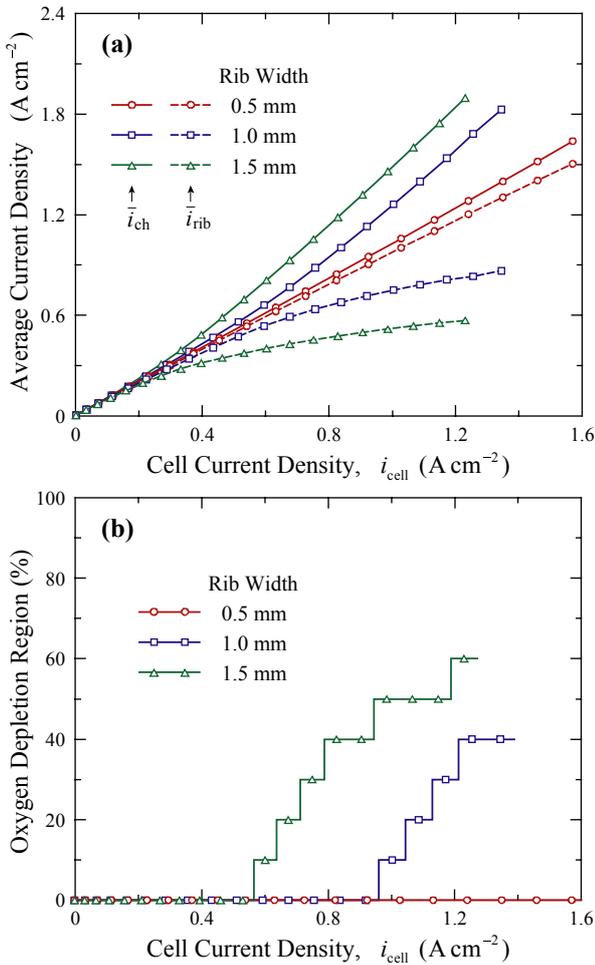


Fig. 10 Effects of the rib width on (a) the under-channel and under-rib current density and (b) the size of the oxygen depleted region under the interconnect rib

하므로 작동조건에 따라 두께를 적절하게 정하는 것이 중요하다. 예를 들어 공기채널의 산소농도가 20% 정도로 유지되고 셀 전류밀도가 1 A/cm² 이내로 작동하는 SOFC에서는 CCCL의 두께를 50 μ m 정도로 유지하면 산소고갈 영역을 없애기에 충분하다는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 10은 리브 폭(W_{rib})에 따른 산소고갈 특성의 해석결과를 나타내었다. 참고로 계산영역은 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 절반의 채널과 절반의 리브를 포함하는 영역이다. Fig. 10에서 리브 폭이 0.5 mm인 경우 기본 케이스 조건에서 산소고갈이 나타나지 않으며 채널아래와 리브아래의 전류밀도가 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 리브 폭이 작아지면 산소가 확산되어야 할 거리가 감소하므로 산소고갈 현상이 현저히 감소하

기 때문이다. 반대로 리브 폭을 1.5 mm로 증가시키면 리브아래 산소고갈 현상이 심해지고 그 결과로 성능이 저하되고 및 전류생산의 불균일성이 심화된다. 따라서 제작상의 문제나 셀의 내구성을 고려하여 리브 폭을 최대한 줄이는 것이 전극 내 전류생산의 균일성을 확보하고 SOFC의 성능을 향상시키는데 효과적이다.

4. 결론

본 연구에서는 전기화학 유효도 모델을 적용한 효율적인 2차원 SOFC 해석모델을 개발하고 이를 이용하여 양극 내 산소고갈 특성에 대해 고찰하였다. 기존 정확도가 검증된 마이크로 해석모델과의 비교를 통하여 본 유효도 기반 해석모델을 검증하였으며, 정확하고 효율적인 결과의 도출을 위하여 유로 횡방향 최소 격자수를 결정하였다.

기본 케이스 조건에서 전극 내 기체의 농도분포 및 이로 인해 발생하는 전류밀도 분포의 불균일성에 대해 우선 고찰하였다. 이후 채널 내부의 산소농도, CCCL 두께, 리브 폭이 SOFC 양극의 산소고갈 특성에 미치는 영향에 대하여 파라미터 연구를 수행하였다. 채널의 산소농도가 낮아지면 Nernst 전위가 낮아져 셀의 전체적인 성능이 저하되며 특히 리브아래 영역에서 산소고갈로 인해 성능저하가 더욱 심화된다. 또한 CCCL의 두께가 충분하지 않은 경우 마찬가지로 리브아래 영역에서 산소고갈 현상이 심해지지만 반면에 CCCL이 너무 두꺼워지면 채널아래 영역의 확산저항이 증가하게 되고, 따라서 운전조건에 적합한 적절한 두께를 결정할 필요가 있다. 리브 폭은 작을수록 리브아래 영역의 산소확산이 더 잘 일어나는 것으로 확인되었다.

본 연구의 결과는 SOFC의 성능을 향상시킬 수 있는 최적화된 전극구조를 설계하는 데 도움이 될 것이다. 또한 본 연구에서 제안된 유효도 기반 해석모델은 향후 SOFC의 성능예측을 위한 효율적인 CFD 기반 해석모델의 개발에도 유용할 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(과제번호: NRF-2015R1D1A1A01057376).

참고문헌
(References)

- (1) O'Hayre, R., Cha, S. W., Colella, W. and Prinz, F. B., 2009, *Fuel Cell Fundamentals*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- (2) Lo Faro, M., Antonucci, V., Antonucci, P. L. and Arico, A. S. 2012, "Fuel Flexibility: A Key Challenge for SOFC Technology," *Fuel*, Vol. 102, pp. 554~559.
- (3) Zhao, F. and Virkar, A. V., 2005, "Dependence of Polarization in Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells on Various Cell Parameters," *J. Power sources*, Vol. 141, No. 1, pp. 79~95.
- (4) Wang, Z., Zhang, N., Qiao, J., Sun, K. and Xu, P., 2009, "Improved SOFC Performance with Continuously Graded Anode Functional Layer," *Electrochem. Commun.*, Vol. 11, No. 6, pp. 1120~112.
- (5) Brus, G., Iwai, H., Sciazko, A., Saito, M., Yoshida, H. and Szmyd, J. S., 2015, "Local Evolution of Anode Microstructure Morphology in a Solid Oxide Fuel Cell after Long-term Stack Operation," *J. Power Sources*, Vol. 288, pp. 199~205.
- (6) Pecho, O. M., Mai, A., Münch, B., Hocker, T., Flatt, R. J. and Holzer, L., 2015, "3D Microstructure Effects in Ni-YSZ Anodes: Influence of TPB Lengths on the Electrochemical Performance," *Materials*, Vol. 8, No. 10, pp. 7129~7144.
- (7) Kennouche, D., Chen-Wiegart, Y. C. K., Yakal-Kremiski, K. J., Wang, J., Gibbs, J. W., Voorhees, P. W. and Barnett, S. A., 2016, "Observing the Microstructural Evolution of Ni-Yttria-stabilized Zirconia Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *Acta Mater.*, Vol. 103, pp. 204~210.
- (8) Costamagna, P., Costa, P. and Antonucci, V., 1998, "Micro-modelling of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes," *Electrochim. Acta*, Vol. 43, No. 3-4, pp. 375~394.
- (9) Nam, J. H. and Jeon, D. H., 2006, "A Comprehensive Micro-scale Model for Transport and Reaction in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, Vol. 51, No. 17, pp. 3446~3460.
- (10) Jeon, D. H., Nam, J. H. and Kim, C. J., 2006, "Microstructural Optimization of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells by a Comprehensive Microscale Model," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153, No. 2, pp. A406~A417.
- (11) Shin, D. and Nam, J. H., 2015, "An Effectiveness Model for Electrochemical Reactions in Electrodes of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, Vol. 171, pp. 1~6.
- (12) Shin, D. Baek, S. M., Nam, J. H. and Kim, C. J., 2016, "Efficient Microscale Simulation of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells based on the Electrochemical Effectiveness Concept," *Comput. Chem. Eng.*, Vol. 90, pp. 268~277.
- (13) Bouvard, D. and Lange, F. F., 1991, "Relation between Percolation and Particle Coordination in Binary Power Mixtures," *Acta Metall. Mater.*, Vol. 39, No. 12, pp. 3083~3090.
- (14) Bieberle, A., Meier, L. P. and Gauckler, L. J. 2001, "The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, No. 6, pp. A646~A656.
- (15) Radhakrishnan, R., Virkar, A. V. and Singhal, S. C., 2005, "Estimation of Charge-Transfer Resistivity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Cathode on $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ Electrolyte using Patterned Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, No. 1, pp. A210~A218.
- (16) Krishna, R. and Wesselingh, J. A., 1997, "The Maxwell-Stefan Approach to Mass Transfer," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 52, No. 6, pp. 861~911.
- (17) Todd, B. and Young, J. B., 2002, "Thermodynamic and Transport Properties of Gases for Use in Solid Oxide Fuel Cell Modelling," *J. Power Sources*, Vol. 110, No. 1, pp. 186~200.