

## MCFC의 Anode 성능 예측

서성섭, 노제승, 이승종, 남석우\*, 홍성안\*  
 홍익대학교 화학공학과  
 \*한국과학기술연구원 화공연구부

## Prediction of Anode Performance of MCFC

Sung-Sup Suh, Je-Seung Roh, Seung-Jong Lee  
 Suk-Woo Nam\*, Seong-Ahn Hong\*  
 Department of Chemical Engineering, Hong-ik University  
 Division of Chemical Engineering, KIST\*

서론

MCFC반응에는 전극표면에서의 전기화학반응 뿐 아니라 다공성 전극의 기공을 통한 반응기체의 확산, 전극의 표면을 적시고 있는 용융탄산염 전해질에 대한 기체의 용해, 전해질 내에서 반응물질의 이동과 같은 여러 물질전달 현상이 수반된다. 이러한 다공성 전극은 반응기체와 전해질, 그리고 전극의 삼상계면을 잘 형성시키는 구조여야 한다. Anode에서 일어나는 전극반응은 다음 식과 같다.



Nam 등[4]은 MCFC의 anode와 cathode를 thin film 모델에 의해 해석한 결과를 실험적으로 측정된 과전압하고 비교하였으며, Yuh와 Selman은 agglomerate 모델에 의해 해석하여 성능을 예측하였다.

본 연구에서는 용융탄산염 연료전지의 anode에서 전극의 구성요소가 전류-전압의 관계로 평가되는 소형 연료전지의 성능에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. 모델링의 결과를 MCFC전극을 사용하여 보고되어 있는 결과[4]와 비교하여 모델링에서 도입한 가정들과 파라미터값들의 타당성을 검토하였다.

수학적 모델

Agglomerate 모델은 다공성 기체 확산 전극의 구조를 잘 반영한 모델로서 반응 기체가 전극 안으로 확산하며 전류를 발생시킨다고 보는 구조[1][2]이다. 또한 anode는 환원분위기 하에서 잘 젖지 않으므로 본 연구에서는 dry agglomerate 모델을 적용하여 전극 성능을 예측할 수 있었다. 이와 대조적으로 cathode는 agglomerate 표면이 전해질용액으로 젖어 있어 얇은 film이 형성되어 있다.

전극표면의 반응 속도, 덩어리내부로의 확산, 반응과 확산을 고려한 물질수지식, 전류의 수지식 등을 세워서 수치해석방법으로 풀었다. 전달 전류밀도는 Butler-Volmer식을 따른다고 보았고 촉방향의 확산을 무시하였다.

전극표면 일어나는 일반적인 반응은 다음과 같다.

$$\sum_i s_i M_i^{z_i} \rightarrow ne^- \tag{2}$$

Agglomerate 내부로의 확산과 반응을 고려한 수치식을 세우면 다음과 같이 표현된다.  $s_i$ 는 stoichiometric coefficient,  $M_i$ 는 chemical species  $i$ ,  $z_i$ 는 species  $i$ 의 전하수이다.

$$\bar{D}_i \nabla^2 c_i = \frac{s_i A i_n}{nF} \tag{3}$$

여기서  $\bar{D}_i$ 는 성분  $i$ 에 대한 effective diffusivity이며  $A$ 는 agglomerate specific surface area이다. Anode에 대한  $i_n$ 은 Ang과 Sammells[3]에 의하여 제안된 반응기 구조로부터 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$i_n = i_0^b \left[ C_1^{0.5} \exp\left(\frac{bF\Phi}{RT}\right) - C_2 C_3 / C_1^{0.5} \exp\left(\frac{-(2-b)F\Phi}{RT}\right) \right] \tag{4}$$

Bulk에서의 exchange current는,

$$i_0^b = i_0^0 P_1^{0.5(1-b)} P_2^{0.5b} P_3^{0.5b} \tag{5}$$

위의 수치식에서 축방향으로 확산을 무시하고  $i$  성분에 대해 무차원식으로 표현하면

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right) = s_i \alpha_i i_n \tag{6}$$

여기서  $\alpha_i$ 는  $R^2 A / \bar{D}_i c_i^b n F$ 이다.

Agglomerate 모델의 길이방향으로 current balance을 세워서 수소에 대하여 표현하면

$$\frac{d^2 \eta_L}{dz^2} = -\frac{2n \bar{D} F}{s_i \kappa R} \left( \frac{dc_1}{dr} \right) \Big|_{r=R} \tag{7}$$

여기서  $\bar{\chi} = \kappa (\epsilon_m / \tau) (1 - \epsilon_m)$ 이다.

윗 식은 미분의 agglomerate의 표면에서 내부로 향하는 수소의 확산 flux가 미분의 부피 내부에서 전류의 발생과 관계됨을 나타낸다.

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \phi_L}{d\xi^2} &= \beta_1 \left( \frac{dC_1}{d\xi} \right) \Big|_{\xi=1} \\ \xi=0 \quad , \quad \frac{d\phi_L}{d\xi} &= 0 \\ \xi=1 \quad , \quad \phi_L &= \phi_0 \\ \xi=0 \quad , \quad \frac{dC_i}{d\xi} &= 0 \\ \xi=1 \quad , \quad C_i &= 1 \end{aligned} \tag{8}$$

여기서,  $\beta_1$ 는  $-2nFD_1 c_1^b \Phi L^2 / \bar{\chi} R^2 s_1$ 이다.

## 결 과

Fig.1에서 agglomerate 표면에서 중심을 향한 반경방향으로의 반응기체의 농도 분포가 보여지고 있다. 표면과전압  $\phi_s$ 가 0.05-0.2(volt)로 증가함에 따라 촉매덩어리의 내부에서 전자의 생성이 많아짐을 알 수 있다. 즉, 반응에 의한  $H_2$ 의 소모가 많아져서 촉매 덩어리내부의 수소농도가 떨어지면서 수소의 농도구배가 커지는 경향이 보여졌다.

이로부터 확산에 의한 저항이 전극성능에 큰 영향을 미치고 있으며 덩어리표면 근처에서 일어나는 반응에 의한 전자생성이 전체적인 전자생성에 대해서 기여하는 비중이 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 이와 같이 확산저항하에서 조작되는 시스템에서는 덩어리반경이 작아짐에 따라 성능이 향상되어질 것이다.

Fig.2에서는 표면 과전압의 변화에 따라 전극 덩어리표면에서의 수소의 flux를 나타내었다. 여기서 보여진 표면에서의 flux를  $\phi$ 에 대한 5차 함수로 표현한 뒤 전극의 축방향으로의 overpotential을 구하였다. Fig.3은 축방향으로의 overpotential의 분포가 어떻게 보여지는지를 나타내었다. 과전압이 커질수록 축방향으로의 구배가 더욱 더 커지는 것을 알 수 있었다.

위의 결과를 토대로 ohm의 법칙을 통해 전류밀도를 구하여 보고되어 있는[4] 실험치와 비교하여 나타내었다. 전극을 구성하는 덩어리의 반경과 공급률을 조절해 가면서 전류-전압 특성이 실험치와 가깝도록 조절하여 모델링에 의해서 계산된 값이 실험치와 거의 일치함을 Fig4에서 볼 수 있다. Fig.4에서 선으로 나타내어진 이론치가 점으로 표시된 실험치와 약간의 오차를 보이지만, 서로 다른 두 가지 반응물 조성에서 전류밀도와 과전압사이의 관계를 비교적 잘 나타내고 있다.

## 결 론

용융탄산염 연료전지의 anode의 성능을 파악하고자 다공성 전극모델을 적용하여 전류밀도를 구하였으며 실험결과와 비교하였다. 원통형의 촉매덩어리가 모여 있으며 이중공극률을 갖는 덩어리모델을 사용하여 전산모사한 전류-과전압 관계가 두 가지 서로 다른 반응물의 조성에서 얻어진 실험 결과를 계산치와 근접하게 예측해 주었다.

본 연구에서 도입한 가정하에 얻어진 파라미터들이 이론적인 계산치와 실험치를 잘 맞추었으므로 반응시스템의 조건이 달라짐에 따라 조업결과가 달라지는 것을 예측하는데 본 연구의 결과가 유용하게 사용될 수 있을 것이다. 또한 전극의 성능을 향상시키기 위해서 전극의 물리적인 구조를 어떻게 조절해 나가는 것이 좋은가를 파악하는데 기여하리라 보여진다.

## 참 고 문 헌

- 1.Yuh, C.Y. and Selman, J.R.: J. Electrochem. Soc., **131**(9), 2062(1984).
- 2.Kunz, H.R., Bregoli, L.J. and Szymanski, S. T.: J. Electrochem. Soc., **131**(12), 2815(1984).
- 3.P.G.P. Ang and Sammells, J. Electrochem. Soc., **127**, 1287(1980).
- 4.남석우, 서상혁, 임태훈, 오인환, 홍성안, 임희천, "용융탄산염 연료전지의 분극현상 연구", 수소에너지, **3**, 55(1992).

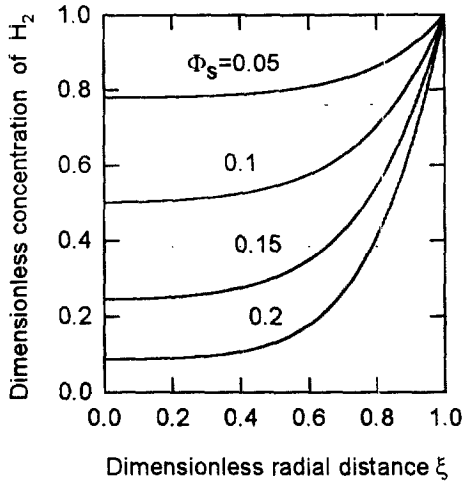


Fig.1. Effect of  $\Phi_s$  on  $C_1 - \xi$  relations

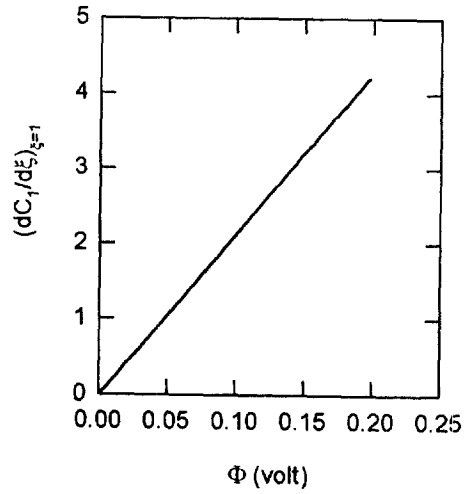


Fig.2. Relation between  $\Phi$  and  $(dC_1/d\xi)$  at  $\xi=1$

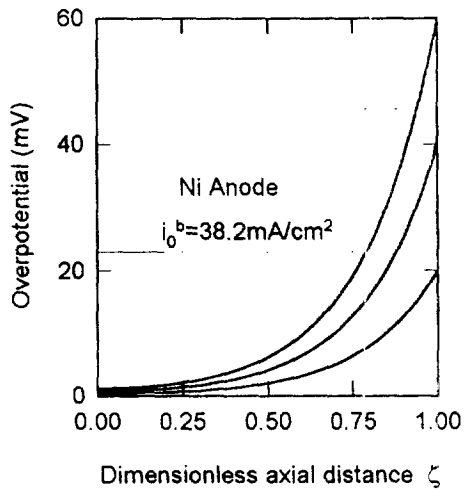


Fig.3. Effect of polarization on overpotential profile

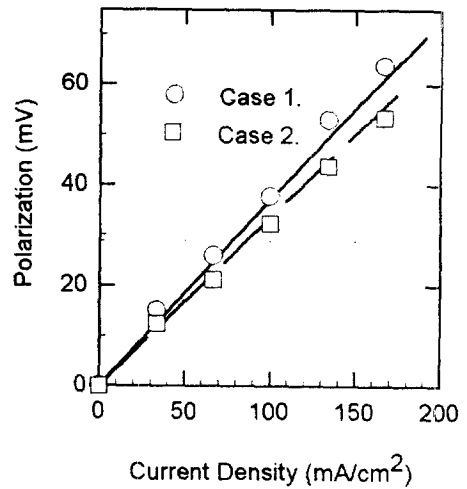


Fig.4. Effect of composition on current density - polarization