

관형 고체산화물 연료전지 변수 연구

조동현, 이정용, 황지원, 정현욱, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Parameter study for tubular solid oxide fuel cells

Donghyun Jo, Jeongyong Lee, Jiwon Hwang, Jeonghwan Chun, Sunghyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

연료전지는 연료에 저장되어 있는 화학에너지를 전기에너지로 바로 전환시켜주는 장치이다. 그 중 고체산화물 연료전지 (SOFC)는 산화물 이온전도 세라믹 재료를 전해질로써 사용하는 완전한 고체상태(Solid-state) 장치이다. 고체산화물 연료전지는 600~1000 °C의 고온에서 작동되며 기존의 연료전지 중 가장 높은 전력 변환 효율을 제공한다. 고온에서 작동할 때 기타 저온에서 작동하는 연료전지와는 다르게 고가의 촉매 없이 반응속도를 높일 수 있다. 또한 버려지는 고온의 열을 가스 터빈을 돌리는 구동력으로 사용하는 하이브리드 고체산화물 연료전지 경우는 최대 70 %의 효율을 낼 수 있어 발전용으로 주목 받고 있다.

고체산화물 연료전지의 전산모사는 고체산화물 연료전지의 다양한 디자인과 구동조건이 고체산화물 연료전지의 작동에 미치는 영향을 알아볼 수 있는 중요한 도구이다. 본 전산모사는 삼상계면에서의 반응만을 고려한 macro level model을 사용하였으며, 추후 Ni-YSZ cermet 형태로 제조된 연료극 내의 반응을 고려하기 위한 microscopic model도 계획 중에 있다. 고체산화물 연료전지의 디자인과 구동조건을 최적화 하기 위하여 여러 변수에 따른 전류-전압 그래프를 분석하였다.

이론

고체산화물 연료전지는 지지체에 따라서 전해질 지지체형, 연료극 지지체형, 공기극 지지체형으로 나뉜다. 전해질 지지체는 고체산화물 연료전지에서 전해질로 쓰이는 YSZ(yttria-stablized zirconia)를 두껍게 하여 전극의 지지체로 사용한 형태로 온도가 올라갈 때 YSZ의 산소 이온 전달 능력이 좋아지므로 고온(~1000 °C)에 적합한 형태이다. 하지만 전해질의 두께가 증가함에 따라 저항 손실이 커지고, 제조가 어렵다는 단점이 있다. 반면 전극 지지체형의 경우 1000 °C이하에서 구동했을 때 좋은 형태이다. 연료극 지지체형이 공기극 지지체형에 비해서 제조하기 쉬우며 수소의 확산이 산소의 확산보다 효율적일 때 더 좋은 성능을 보여준다. 이러한 이유에서 모든 전산모사는 연료극 지지체형 고체산화물 연료전지에 대해서 수행하였다.

고체산화물 연료전지의 전압은 개회로전압(OCV, open circuit voltage)으로부터 비가역 손실에 의하여 점점 떨어지게 된다. 고체산화물 연료전지에서 전압 강하를 유발하는 주요 3가지 손실은 활성화 손실(η_{act}), 저항 손실(η_{ohm}), 물질수송 손실(η_{conc})이다. 활성화 손실은 반응이 일어나는 각 전극에서 일어나며 Butler-Volmer 식에 의해서 표현할 수 있다. Butler-Volmer 식은 전극 표면의 손실과 반응 속도를 연관 짓는 식으로 다음과 같다.

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta_{act}}{RT}\right) \right]$$

J 는 알짜 전류 밀도이며, J_0 는 교환 전류 밀도(exchange current density), α 는 전하 전달 계수 z 는 반응에 포함된 전자의 숫자이다. 고체산화물 연료전지에서 α 와 z 는 각각 0.5와 2이다. 이를 이용해 각 전극에서 활성화 손실을 나타내면 다음과 같다.

$$\eta_{act,i} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{J}{2J_{0,i}} + \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right)^2 + 1} \right)$$

$J_{0,i}$ 는 활성화 손실을 좌우하는 중요한 인자이며, 전극의 미세구조(i.e. 기공도, 기공 크기) 운전 조건(i.e. 가스 조성, 온도, 압력)에 매우 민감하다. 이전까지는 교환 전류 밀도를 단순히 상수로 나타냈을 때 정확한 실험 데이터를 예측하는데 어려움이 있었다. 본 연구에서는 아래와 같이 기공도, 기공크기, 온도, 압력 등에 의존하는 교환 전류 밀도 값을 사용함으로써 좀 더 정확한 실험값을 예측할 수 있었다.

$$J_{0,a} = k_a \frac{72X[D_p - (D_p + D_s)n]n}{D_s^2 D_p^2 (1 - \sqrt{1 - X^2})} \times \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \times \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right) \exp \left(-\frac{E_{act,a}}{RT} \right)$$

$$J_{0,c} = k_c \frac{72X[D_p - (D_p + D_s)n]n}{D_s^2 D_p^2 (1 - \sqrt{1 - \alpha^2})} \times \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \right)^{0.25} \exp \left(-\frac{E_{act,c}}{RT} \right)$$

X 는 전극 입자 크기에 대한 입자의 접촉길이의 비를 말하며, n 은 전극의 기공도, D_p , D_s 는 각각 기공 크기와, 전극의 입자 크기를 말한다.

저항손실은 전극의 전기적 저항과 전해질에서 이온이 이동하는데 있어서 걸리는 저항에 의해 발생하는 전압 강하이다. 이 때 전극의 전기전도도가 높을 때 대부분의 저항손실은 전해질에서 이온이 이동하며 발생하고, 다음과 같이 표현할 수 있고, L 은 전해질의 두께를 말한다.

$$\eta_{ohmic} = 2.99 \times 10^{-5} JL \exp \left(\frac{10300}{T} \right)$$

물질 수송 손실은 화학반응에 의해 연료가 소비될 때 전극표면에서 반응물질의 농도가 변화하기 때문에 발생한다. 연료극 지지체형 고체 산화물 연료전지에서 공기극은 연료극에 비해서 매우 얇을 때 연료극에서 일어나는 물질 수송 손실만을 고려하였다. Dusty gas model을 이용하여 연료극-전해질 계면에서의 수소와 산소의 조성을 구하고 그를 이용하여, 물질 수송 손실을 계산하였다.

$$\frac{d^2 y_{H_2}}{dz^2} + \frac{\alpha}{D_{H_2-H_2O}^{eff}} \left\{ \frac{1-\alpha}{D_{H_2-H_2O}^{eff}} + \frac{1}{D_{H_2,k}^{eff}} \right\}^{-1} \times \left(\frac{dy_{H_2}}{dz} \right)^2 = 0$$

$$y_{H_2} + y_{H_2O} = 1$$

이 때의 경계조건은 아래와 같고, 위 첨자 I는 전극-전해질 계면을 뜻한다.

$$y_{H_2}(0) = y_{H_2}^I$$

$$\left. \frac{dy_{H_2}}{dz} \right|_{z=0} = -J \frac{RT}{2pF} \left\{ \frac{1-\alpha y_{H_2}^I}{D_{H_2-H_2O}^{eff}} + \frac{1}{D_{H_2,k}^{eff}} \right\}$$

$D_{H_2-H_2O}^{eff}$, $D_{H_2,k}^{eff}$ 는 각각 연료극 내에서 유효 분자 확산과 유효 누설 확산을 얘기하며 아래와 같다.

$$D_{H_2-H_2O}^{eff} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(\frac{-0.152275 + 0.001572T + 7.031465 \times 10^{-6} T^2}{1 + 0.000109T} \right)$$

$$D_{H_2,k}^{eff} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(4850 D_P \sqrt{\frac{T}{M_{H_2}}} \right)$$

최종적인 물질 수송 손실은 dusty gas model에 의해 계산된 조성을 통하여 계산한다.

$$\eta_{conc} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{y_{H_2} \cdot y_{H_2O}^I}{y_{H_2O} \cdot y_{H_2}^I} \right)$$

개회로 전압은 Nernst 식에 의해서 구할 수 있다.

$$E_{Nernst} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right)$$

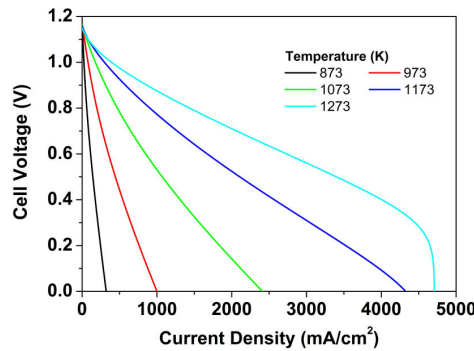
최종적인 고체산화물 연료전지의 전압은 다음 식에 의해서 표현된다.

$$V = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohmic} - \eta_{conc}$$

이 식들을 통하여 각기 다른 형태의 디자인과 구동조건에서 전지 성능을 살펴보고 최적화 작업을 수행하였다.

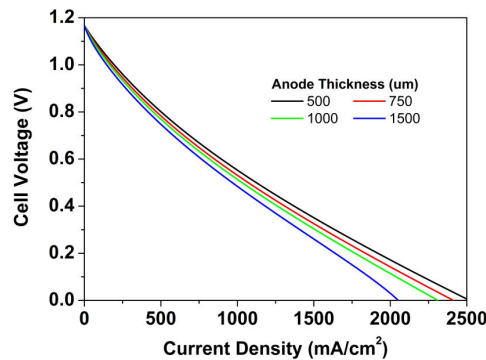
결과 및 토론

처음으로 온도에 대한 영향을 살펴보면 다음과 같다.



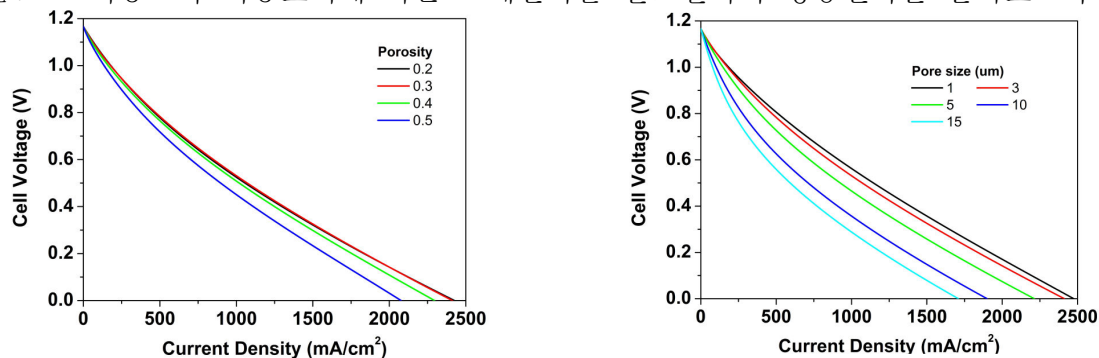
교환 전류 밀도를 온도에 관한 함수로 나타낸 결과 온도가 증가함에 따라 전지 성능이 급격히 향상되는 것을 확인할 수 있다. 온도가 올라감에 따라 개회로 전압은 떨어지지만 활성화 손실과 저항손실이 온도에 따라 감소해서 나타난 결과이다. 물질저항 손실의 경우 온도가 증가 할 때 가스들의 확산계수는 증가하므로 줄어들 것 같지만 가스 밀도에 감소함에 따른 복합적인 효과에 의해 결과적으로 물질수송 손실은 늘어나게 된다. 하지만 그 크기는 활성화 손실이나 저항 손실에 비해서 미미한 정도이며 전체적인 전지 성능은 온도에 따라 증가한다.

연료극의 두께가 전지 성능에 미치는 영향을 살펴보면 아래와 같다.



연료극의 두께가 증가할수록 저항손실이 증가하여 성능이 조금씩 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 연료극은 지지체로 사용될 때 최대한 기계적 물성을 유지할 수 있는 실험값과의 비교를 통해 최적화가 필요하다고 판단된다.

다음으로 기공도와 기공크기에 따른 고체산화물 연료전지의 성능변화를 살펴보도록 하자.



기공도와 기공크기가 커질 경우 촉매와 YSZ입자간의 접촉이 안 좋아져 활성화 손실이 커지는 반면 물질 수송 저항은 줄어들기 때문에 물질수송 손실은 작아지게 된다. 이에 따라 기공도와 기공크기에 대하여 전지 성능에는 최적점이 생기게 되고 각각 기공도 0.3, 기공크기 1 μm 이다.

결론

이 논문에서는 활성화 손실과 물질수송 손실이 고체산화물 연료전지의 구조적 특성과 가동조건에 따른 영향을 확산 계수와 교환전류밀도를 통해서 반영하였다. 교환전류밀도의 경우 이제까지의 많은 논문에서는 가동조건과 구조적 특성에 상관없이 일정하다고 가정하는 경우가 많았다. 이에 따라 온도가 증가하더라도 실험결과와는 달리 전지 성능이 감소하는 기현상을 볼 수 있었는데, 이번 연구에서는 교환전류밀도가 가동조건과 구조적 특성을 반영하게 함으로써 실험결과와 일치하는 거동을 얻을 수 있었다.

온도의 영향을 살펴볼 때 온도가 증가함에 따라 활성화 손실과 저항 손실은 줄어들지만 물질수송 손실은 증가하게 된다. 하지만 전체적인 영향을 살펴볼 때 온도가 증가할 때 전지 전력이 증가할 것으로 예상되며 이는 실험결과와 정확히 일치한다.

연료극의 두께에 따른 전류-전압 그래프를 분석한 결과 두께가 증가할수록 물질전달 저항이 증가함으로써 전지 성능이 나빠짐을 확인할 수 있었으며, 전극의 기공크기와 기공도에 관해 활성화 손실과 물질저항 손실의 상반된 거동으로 인해 기공도가 0.3, 기공크기 1 μm 일 경우 가장 좋은 전지 성능을 보였다.

참고문헌

- [1] Meng Ni, Michael K. H. Leung and Dennis Y.C. Leung, Energy convers Manage **48**, 1525-1535 (2007)
- [2] Sadik Kakac, Anchasa Pramuanjaroenkij and Xiang yang Zhou, J. Hydrogen Energy **32**, 761-786 (2007)
- [3] Eduardo Hernandez-Pacheco, Devinder Singh and Phillip N. Button, J. Power Sources **138**, 174-186 (2004)
- [4] James Larminie, Andrew Dicks, Fuel cell systems explained, pp25-66 (2003)
- [5] James R. Welty, Charles E. Wicks and Robert E. Wilson, Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer, pp431-444
- [6] Xianguo Li, Principle of Fuel cells, pp477-487