

고체산화물 연료전지의 변수조사

조동현, 전정환, 박기태, 황지원, 정현욱, 김성현*

고려대학교 화공생명공학과

(kimsh@korea.ac.kr*)

Parametric study for solid oxide fuel cells

Dong Hyun Jo, Jeong Hwan Chun, Ki Tae Park, Ji Won Hwang, Hyun Wook Jung, Sung Hyun Kim*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

(kimsh@korea.ac.kr*)

Introduction

연료전지는 연료에 저장되어 있는 화학에너지를 전기에너지로 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 작동하며 기존의 연료전지 중 가장 높은 전력 변환 효율을 제공한다. 기타 저온에서 작동하는 연료전지와는 다르게 고온에서 구동되기 때문에 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 쉽고 빠르게 알아볼 수 있는 중요한 방법이다. 고체산화물 연료전지의 디자인과 구동조건을 최적화 하기 위하여 여러 변수 변화에 따른 전지 성능을 분석하였다.

Electrochemical models

고체산화물 연료전지는 지지체에 따라서 전해질 지지체형, 연료극 지지체형, 공기극 지지체형으로 나뉜다. 이 중 연료극 지지체형 고체산화물 연료전지가 다른 형태에 비해 제조하기 쉬우며 더 좋은 성능을 나타내므로 모든 전산모사는 연료극 지지체형 고체산화물 연료전지에 대하여 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, 저항 손실, 물질수송 손실이다. 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.

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

J 는 알짜 전류 밀도이며, J_0 는 교환 전류 밀도(exchange current density), α 는 전하 전달 계수 z 는 반응에 포함된 전자의 숫자, R 은 기체상수, F 는 패러데이 상수(Faraday constant)이다. 고체산화물 연료전지에서 α 와 z 는 각각 0.5와 2이다. 식 (1)을 이용해 각 전극에서 활성화 손실을 나타내면

식 (2)와 같다.

$$\eta_{act,i} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{J}{2J_{0,i}} + \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right)^2 + 1} \right], \quad i=a, c \quad (2)$$

a 와 c 는 각각 anode와 cathode를 가리킨다. 교환전류밀도 $J_{0,i}$ 는 각 전극에 대해서 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$J_{0,a} = k_a \frac{72X [D_p - (D_p + D_s)n]n}{D_s^2 D_p^2 (1-X^2)} \times \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right) \exp \left(-\frac{E_{act,a}}{RT} \right) \quad (3)$$

$$J_{0,c} = k_c \frac{72X [D_p - (D_p + D_s)n]n}{D_s^2 D_p^2 (1-\alpha^2)} \times \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \right)^{0.25} \exp \left(-\frac{E_{act,c}}{RT} \right) \quad (4)$$

X 는 전극 입자 크기에 대한 이자의 접촉길이의 비를 말하며, n 은 전극의 다공성, D_p , D_s 는 각각 다공 크기와, 전극의 입자 크기를 말한다.

저항손실은 전극의 전기적 저항과 전해질에서 이온이 이동하는데 있어서 걸리는 저항에 의해 발생하는 전압 강하이다. 저항손실은 다음과 같이 표현할 수 있다.

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

저항손실의 경우 전해질의 이온이 이동할 때 걸리는 저항이 주된 요인이기 때문에 전극부분에서 전자가 이동할 때의 저항은 무시하였다. L 은 마이크로미터로 측정된 전해질의 두께를 말한다.

물질수송 손실은 반응 가스의 감소가 반응 가스의 분압 강하를 유도함으로써 생기는 손실이다. 반응 가스가 순수 가스가 아닐 경우 물질수송 손실은 더욱 중요해지며 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\eta_{conc} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{y_{H_2} y_{H_2O}^I}{y_{H_2O} y_{H_2}^I} \right) \quad (6)$$

y_i 는 i 성분의 몰분율을 말하며, 어깨글자의 I 는 입구조건을 말한다. 몰분율은 Dusty-gas model을 통하여 계산하였다.

개회로 전압은 Nernst 식에 의해서 구할 수 있다.

$$E = E_0 + \frac{2F}{RT} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (7)$$

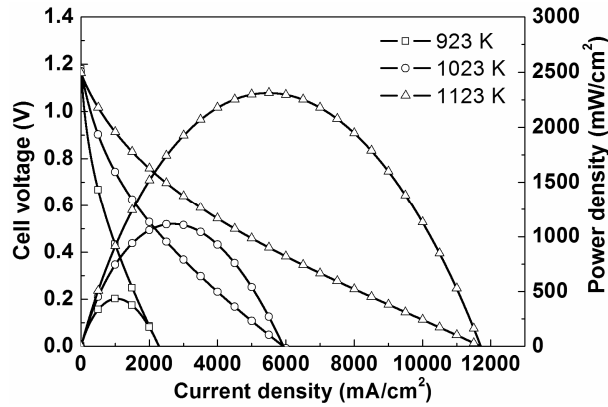
최종적인 고체산화물 연료전지의 전압은 다음 식에 의해서 표현된다.

$$V = E - \eta_{elec} = E - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{conc} - \eta_{ohmic} \quad (8)$$

이 식들을 통하여 각기 다른 형태의 디자인과 구동조건 하에서 전지 성능을 예측해보고자 한다.

Results on parametric analysis

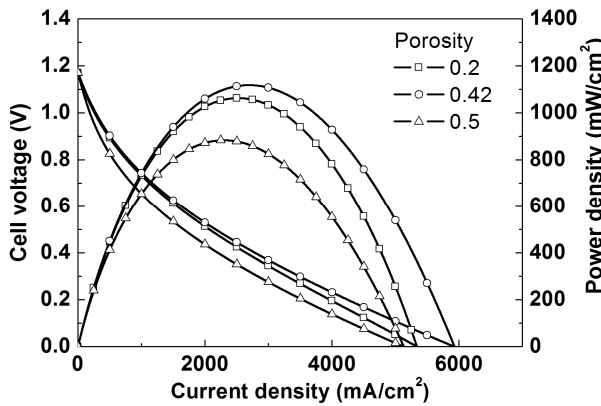
산소, 수소, 수증기의 분압은 각각 0.21, 0.97, 0.03 bar로 지정되었으며, 구동압력은 1 bar이다. 먼저, 온도에 대한 영향을 살펴보면 다음과 같다.



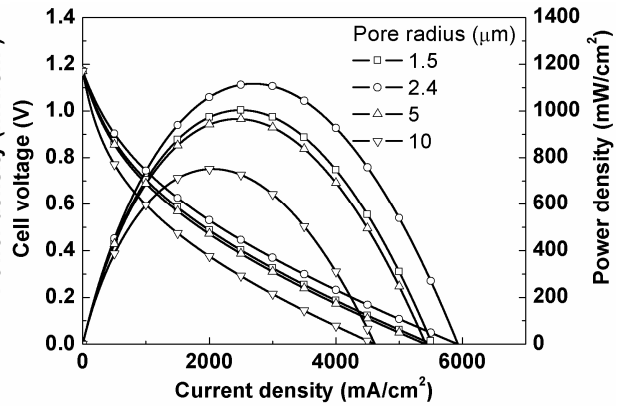
<그림 1. 온도에 따른 단위전지 성능>

온도가 증가함에 따라 개회로전압은 떨어지지만 반응이 활발해지고, 전해질의 이온전도도가 증가함에 따라 활성화 손실과 저항손실이 감소한다. 물질저항 손실의 경우 온도가 증가 할 때 가스의 확산계수는 증가하므로 줄어들 것 같지만 가스밀도에 감소함에 따른 복합적인 효과에 의해 결과적으로 물질수송 손실은 늘어나게 된다. 그 크기는 활성화 손실이나 저항 손실에 비해서 미미한 정도이며 전체적인 셀 성능은 온도가 증가함에 따라 증가한다. 그러나 단위전지의 내구성 등을 고려하여 최근 저온화를 위한 노력이 수행되고 있으며, 대부분의 구동이 1023 K에서 이루어지기 때문에 이후 모든 전산 모사는 1023 K를 기준으로 하였다.

다음으로 다공성과 기공 크기 변화에 따른 고체산화물 연료전지의 성능 변화를 살펴보도록 하자.



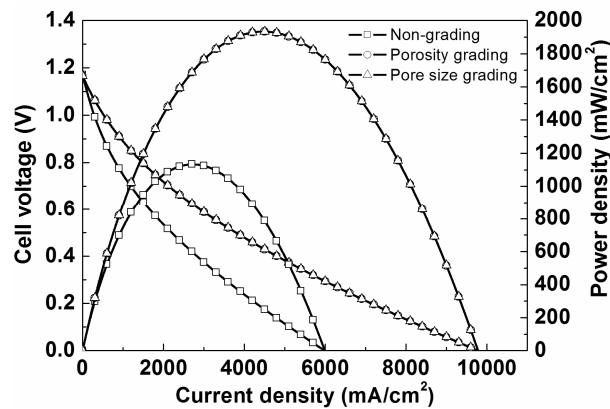
<그림 2. 다공성에 따른 단위전지 성능>



<그림 3. 기공크기에 따른 단위전지 성능>

다공성과 기공 크기가 커질 경우 촉매와 YSZ입자간의 접촉이 안 좋아져 활성화 손실이 커지는 반면 물질 수송 저항은 줄어들기 때문에 물질수송 손실은 작아지게 된다. 이에 따라 다공성과 기공 크기의 최적점이 발생하며 가장 좋은 셀 성능을 나타내는 다공성은 0.48, 기공 크기는 2.4 μm 이다.

전극 내 입자 배열을 달리함으로써 추가적인 성능 향상을 도모할 수 있다. 반응이 주로 일어나는 전극-전해질의 경계면은 입자는 조밀하게 하여 반응면적을 유지하면서, 가스유로와 전극이 만나는 부분의 입자는 성글게 하여 가스 이동을 원활하게 하는 것이 그 방법이다. 전극 내에서 다공성 또는 기공 크기를 달리하는 방법이 가능하며, 기존 전극에 비하여 50% 이상의 성능향상이 가능하다.



<그림 4. 일반 전극과 입자 배열을 달리 한 전극의 성능 비교>

Conclusion

이번 연구에서는 단위전지 성능을 향상시키기 위한 최적의 단위전지 구조 및 구동조건을 살펴보았다. 전산모사는 전달현상을 무시하고 전기화학식만을 이용하여 수행하였으며, 이를 통해 빠르고 직관적인 결과를 얻어내었다.

먼저 온도의 영향을 살펴볼 때 온도가 증가함에 따라 활성화 손실과 저항 손실은 줄어들지만 물질수송 손실은 증가하게 된다. 하지만 전체적인 영향을 살펴볼 때 온도가 증가할 때 셀 전력이 증가한다. 다음으로, 다공성과 기공 크기에 따른 단위전지 성능을 살펴보았을 때, 활성화 면적과 기체 이동의 영향이 서로 상충되어, 최적의 다공성과 기공 크기가 발생하고, 최적의 성능을 위한 다공성과 기공크기는 각각 0.42와 2.4 μm 이다. 추가적인 성능 향상을 위해서는 전극 내 입자배열을 달리할 필요가 있으며, 전극-전해질 계면의 반응 면적은 유지하면서, 가스유로-전극 부분의 입자는 성글게 하여 가스 이동을 원활하게 함으로써 50% 이상의 성능향상을 도모할 수 있다.

고온에서 작동하는 고체산화물 연료전지의 경우 실험적으로 최적화된 구조 및 구동조건을 찾는 것은 매우 어려운 작업이므로, 빠른 시간 내에 쉽게 결과를 예측할 수 있는 이 연구는 충분한 의미를 가지며, 전산모사를 통해 얻은 결과를 통해 향상된 단위전지 성능을 유도할 수 있다.

References

1. M. Ni, M. K. H. Leung and D. Y. C. Leung, *Energy Convers. Manage.*, **48**, 1525 (2007).
2. M. Ni, M. K. H. Leung and D. Y. C. Leung, *J. Power Sources*, **168**, 369 (2007).
3. P. Costamagna, L. Magistri and A. F. Massardo. *J. Power Sources*, **96** (2), 352 (2001)
4. E. Achenbach, *J. Power Sources*, **49**, 333 (1994).
5. S. Kakac, A. Pramuanjaroenkij and X. Y. Zhou. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 761 (2007).