

용융탄산염 연료전지 NiO Cathode의 Dissolution에 관한 모델링 및 해석

최 형준, 임 선기, 남 석우*, 홍 성안*

한국과학기술원 화학공학과

*한국과학기술연구원 화공연구부

Modelling and Analysis of the Dissolution of NiO Cathode for MCFC

Hyung-Joon Choi, Son-Ki Ihm, Suk-Woo Nam* and Seong-Ahn Hong*

Department of Chemical Engineering, KAIST

*Division of Chemical Engineering, KIST

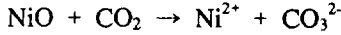
1. 서론

NiO는 MCFC 개발 초기부터 거의 유일한 cathode재료로 사용되어 왔다. 그러나 운전시간이 길어지면(특히 고압운전시) 전해질에 용해된 NiO가 전해질판에 다시 침전되는 현상이 발생하며 이러한 현상이 전지의 수명에 심각한 영향을 미친다는 사실이 밝혀지면서 NiO dissolution에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. $62\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}38\text{K}_2\text{CO}_3$ 공융염에 대한 NiO의 용해도는 MCFC 작동 조건에서 약 12ppm 정도로 비교적 낮은 값을 가진 것으로 알려져 있으나 전지가 작동되면 용해된 Ni 이온이 전해질판의 anode 측에서 환원, 침전됨으로써 소모된 Ni 이온을 보충하기 위하여 NiO가 계속 용해된다. 운전시간이 길어지면 전해질판에 침전된 Ni의 양이 증가하여 cathode와 anode 사이에 회로를 구성하게 되며 이로 인하여 전지가 단락을 일으키게 된다. 이와 같은 용해 현상 및 용해기구에 대해서는 이미 여러 문헌에 보고되어 있으며 NiO dissolution을 억제하기 위한 방안도 몇 가지가 제시 되어 있다. 그러나 NiO의 dissolution 문제를 완전히 해결했다는 보고는 아직 없고 현재도 연구가 진행 중에 있다. NiO dissolution 현상의 이해를 돕기 위하여 NiO의 용해, 침전에 대한 수학적 모델링이 몇몇 연구자에 의하여 수행되었다.[1,2] 지금까지의 모델들은 전해질판에서 일어나는 Ni의 침전 반응은 매우 빠른 반응이라고 가정하여 침전이 일어나는 위치와 침전량을 운전시간에 따라 구하여 실험 데이터와 비교하였다. 그러나 실제 전지 운전 후 전해질 판을 분리하여 전해질판의 단면에 침전된 Ni를 분석한 결과에 의하면 거의 모든 샘플의 전해질판은 Ni의 침전이 어느 특정 위치의 한 면에서만 일어난 것이 아니고 일정 위치를 중심으로 넓은 분포를 이루면서 침전되어 있음을 볼 수 있다. 즉 Ni의 침전 반응이 Ni^{2+} 와 수소의 전달속도에 비하여 빠르지 않음을 알 수 있다. 본 연구에서는 Ni의 침전 현상을 좀더 정확하게 나타내기 위하여 Ni의 침전 속도를 아주 빠른 반응이라 가정하지 않고 Ni^{2+} 이온의 이동속도와 침전 속도가 일정한 값을 가질 때를 가정하여 NiO dissolution 현상을 수학적으로 모사 하였다.

2. 모델링

Anode/Cathode

Cathode에서의 CO₂ 농도는 cathode 두께에 따라 변하지 않고 일정하다고 가정하였다. NiO가 용해되는 반응은 다음과 같은 반응식을 따르며, 매우 빠른 반응으로써 평형상태에 있다고 가정하였다.



Anode쪽에서의 가스 조성도 cathode에서와 같이 anode 가스의 조성과 anode/matrix 계면에서의 가스 농도가 동일하다고 가정하였다.

Matrix

Matrix에서의 Ni의 침전은 다음과 같은 반응에 의하여 일어난다.



반응물인 Ni²⁺ 이온은 cathode인 NiO의 용해에 의하여 cathode 쪽에서 이동되고 수소는 anode에서 전해질에 용해되어 이동되며 CO₃²⁻ 이온은 matrix내에 있는 전해질에서 공급된다. 이와 같은 현상은 모두 matrix의 기공 속에 함침되어 있는 전해질 내에서 일어나므로 Ni의 침전 반응을 모사하기 위하여 matrix의 기공을 그림1과 같은 원통형이라 가정하였다. 그림에서와 같이 Ni²⁺ 이온과 수소가 각각 반대 방향에서 서로 이동하여 일정 거리에서 서로 만나 반응이 일어나며 그 결과로 생성된 Ni는 matrix에 침전되고 물과 CO₂는 cathode 혹은 anode 쪽으로 이동된다. 반응물의 원주 방향으로의 농도차는 없다고 가정하였다 (dc/dr=0). Ni의 침전이 식1에 의해서 일어난다면 생성물인 Ni의 침전에 의하여 원통의 반지름이 변화되므로 원통의 반지름은 축방향의 거리 z와 시간 t의 함수로 나타낼 수 있다. 반응물 Ni²⁺ 및 H₂에 대한 물질수지는

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d(J_i r^2)}{dz} = R_i \quad (2)$$

여기서 J는 성분 i의 flux이며 R은 침전반응속도로서 R=kC_{Ni2}·C_{H2}로 가정하였다. 물질전달 flux J는 확산과 CO₃²⁻ 이온의 대류에 의한 성분으로 나누어지며 다음과 같이 나타내 진다.

$$J = -D_i \frac{dC_i}{dz} + vC_i \quad (3)$$

여기서 D_i=D_{io} ε/τ, v=iM_wr²/nFρr_o² 이다. (3)식을 (2)식에 대입하여 풀면

$$D_i \frac{d^2 C_i}{dz^2} + \left[\frac{dD_i}{dz} + \frac{2D_i}{r} \frac{dr}{dz} - \frac{iM_w r_o^2}{nF\rho} \frac{1}{r^2 D_i} \right] \frac{dC_i}{dz} = kC_i C_j \frac{r}{2} \quad (4)$$

이 되며, 시간에 따른 반경의 변화는

$$\frac{dr}{dz} = -\frac{M_w}{\rho} \frac{r}{2} kC_i C_j \quad (5)$$

X_i=C_i/C_{io}, ξ=z/z_o, φ=r/r_o, E=ε/ε_o, θ=D_{io}t/z_o²로 두고 무차원군으로 나타내면

$$\frac{d^2X_i}{d\xi^2} + \left[\frac{1}{E} \frac{dE}{d\xi} + \frac{2}{\phi} \frac{d\phi}{d\xi} - \frac{iM_w z_o}{\alpha n F D_{i0}} \frac{1}{E \phi^2} \right] \frac{dX_i}{d\xi} = \frac{\phi}{E} X_i X_j \quad (6)$$

$$\frac{d\phi}{d\theta} = - \frac{C_{A0} M_w \phi}{2\rho} \phi X_i X_j \quad (7)$$

이 된다. 여기서 i, j 는 각각 Ni^{2+} 와 H_2 를 나타내며, Thiele modulus $\phi = kZ_0^2 C_{H_2} / D_{Ni^{2+}, o}$ 를 나타낸다. 6식 과 7식을 유한차분법을 이용하여 풀었다.

3. 결과 및 고찰

그림2는 참고문헌으로부터의 실험 결과와 모델로부터 계산된 값을 함께 도시한 것이다. 실험 결과는 $3cm^2$ 의 단위전지를 2000시간 운전하여 얻은 Ni의 침전 양이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 cathode 가스로 30%CO₂-70%air를 썼을 경우 실험 결과 전류밀도에 관계없이 침전된 Ni의 양은 $7-9mg/cm^2$ 으로 거의 일정한 값을 보였으며 모델식에 의하여 예측된 값도 이와 비슷한 값을 보였다. 한편 cathode 가스로 10%CO₂-90%air를 썼을 경우 침전량은 30%CO₂-70%air의 경우에 비해 감소 하였으나 이 역시 모델식으로부터 계산된 값이 실험값과 비슷한 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

운전시간의 영향

그림3은 운전시간의 변화에 따른 무차원 matrix의 두께방향 거리 와 무차원 Ni^{2+} , H_2 의 농도, 무차원 기공반경 및 겔보기 확산계수의 변화를 도시한 것이다. 예측할 수 있는 바와 같이 시간의 경과에 따라 기공반경이 줄어드는 것으로 미루어 침전된 Ni의 양이 증가하는 것을 알 수 있다. 한가지 유의할 사실은 운전시간이 증가하여 기공반경이 줄어들면 무차원 겔보기 확산계수가 급격히 감소한다. 이로미루어 물질전달 속도가 급격히 감소될 것을 예측할 수 있고, 이 경우 확산에 의한 물질전달뿐 아니라 CO₃²⁻이온의 이동속도 또한 감소 될 것으로 예측된다. 따라서 Ni의 침전 량이 많아지면 단락에 의한 전지성능감소 뿐 아니라 기공의 막힘에 의한 물질전달속도 저하로 전지의 성능이 감소 될 수 있음을 예측할 수 있다.

침전반응속도의 영향

반응속도상수와 반응물의 농도 및 확산계수의 함수인 Thiele modulus 변화에 따른 무차원 기공반경 및 농도변화를 조사하였다. Thiele modulus의 값이 증가하면 반응속도가 물질전달 속도에 비해 커 Ni의 침전이 좁은 구간에서 급격히 일어나 일어나며, 이 경우 앞서 언급한 바와 같이 운전시간이 길어지면 기공 막힘에 의한 전지 성능감소가 일어날 수 있다. 반면 Thiele modulus 값이 감소하면 Ni의 침전은 넓은 분포를 나타내며 이 경우 운전시간이 경과하면 기공 막힘보다는 단락에 의한 전지성능 감소의 가능성이 커진다.

반응물 농도의 영향

Anode 반응가스인 수소의 농도는 전지의 입구와 출구쪽에서의 농도가 각각 다르다. 이는 가스가 전지에 도입되어 반응에 의하여 소모되기 때문이다. Cathode 가스의 조성을 일정하게 유지시키고 anode 가스인 수소의 조성을 임의로 변화시킬 경우 Ni의 침전 경향을 조사하였다. 수소의 조성이 변화함에 따라 Ni침전량의 분포가 변화되며 최고 값을 나타내는 지점의 matrix의 두께방향 거리가 변화되는 것을 알 수 있었다.

Reference

1. D.A. Shores, J.R. Selman, S. Israni and E.T. Ong, Proceeding of the 2nd Symposium on the MCFC Technology, Electrochemical Soc., Pennington, NJ, 1990.
2. H.R. Kunz and J.W. Pandolfo, J. Electrochem. Soc., 139(6), (1549)1992.

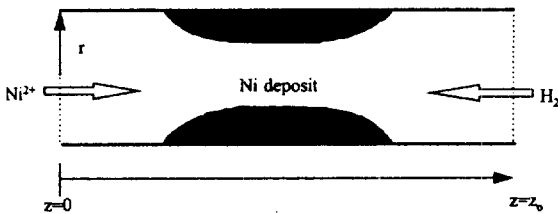


Fig. 1. Schematic Model for the NiO Dissolution Process in Cylindrical Pore

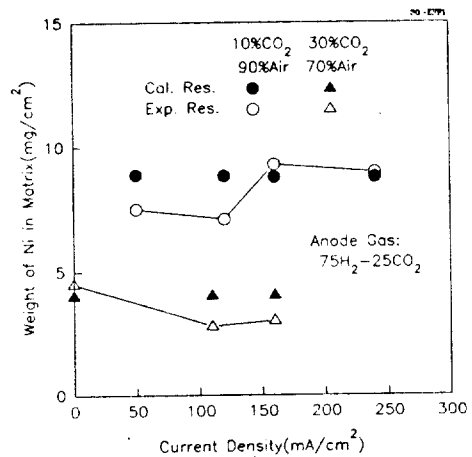


Fig. 2. Comparison of calculated Ni amount with Experimental values(Ref.1).

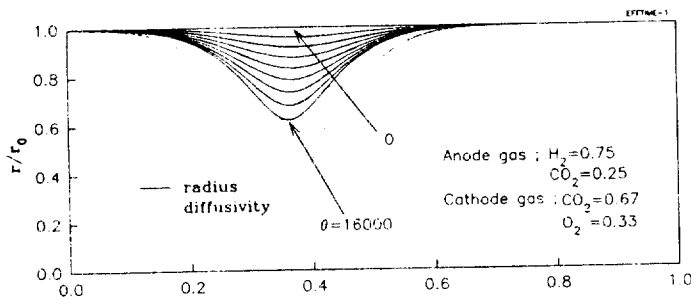


Fig. 3. Effect of Operating Time on the Deposition Profile and Diffusivity Profile.