# 연료극 전극 면적에 따른 용융탄산염형 연료전지의 과전압 해석

황지영, 이충곤*
한밭대학교 화학공학과
(leecg@hanbat.ac.kr*)

# Overpotential analysis with different geometrical areas of anode electrode in molten carbonate fuel cell

Ji-Young Hwang, Choong-Gon Lee*
Dept. of Chemical Engineering, Hanbat National University
(leecg@hanbat.ac.kr*)

## 1. 서론

용융탄산염형 연료전지(MCFC)는 새로운 개념의 발전시스템으로서 많은 기대 속에 세계적으로 실용화가 진행 중이다. 그러나 이를 위해서는 더 높은 성능과 장기 수명이 요구되고 있다. 이러한 고성능화는 전지에서의 고출력화를 의미하며, 전지에서의 전압손실을 최소화해야 함을 의미한다. 이를 위해서는 MCFC의 정확한 이해가 받침이 되어야 하며, 전기화학 반응을 이용한 발전 시스템인 만큼 전극반응에 대한 이해와, 전극반응 시 발생되는 과전압의 원인 규명이 필요하다.

연료극은 금속과 탄산염과의 접촉각 실험결과로부터 비교적 큰 접촉각을 가지는데 비해, 공기극은 산화물과 탄산염과의 접촉으로 연료극에 비해 두꺼운 전해질 막을 형성한다[1]. 따라서 MCFC 전극은 기체-액체-고체 삼상계면을 형성하고, 미세한 기공으로 구성된 다공질 전극을 통해 전극반응을 일으킨다. 지금까지의 연구결과로부터 연료극은 $H_2$, $CO_2$, $H_2O$가 반응하는 다성분 반응시스템이며, 기상의 물질전달이 주로 작용하는 반응시스템이고, 공기극은 $O_2$ 와 $CO_2$가 반응하며 주로 액상의 물질전달 과정임이 알려져 있다[2].

## 2. 실험

본 연구에서는 KEPRI에서 제공받은 MCFC 단위전지를 사용하였다. 연료극 전극으로는 Ni-Al 합금전극을, 공기극 전극으로는 in-situ 산화시킨 NiO를 사용하였다. 전해질 조성은 (70+30)mol% $(Li+K)CO_3$이며, 매트릭스는 $LiAlO_2$를 사용하였다. 전지 운전온도는 650℃이며 대기압에서 운전하였다.

연료극 가스는 $H_2$, $CO_2$, $H_2O$를 69:17:14 mol%로 공급했으며, 공기극 가스는 Air와 $CO_2$를 70:30 mol%로 공급했다.

전극면적의 영향을 검토하기 위해 두개의 다른 기하학적 면적을 가진 단위전지를 사용하였다. 첫 번째 전지(Ⅰ)은 일반적으로 사용하는 100 $cm^2$ 크기의 통상 전극을 사용했고, 두 번째 전지(Ⅱ)는 20 ㎛두께의 Ni foil을 사용해 전극 가장자리를 가려 전극 면적의 50%만을 남긴 전극을 사용하였다.

두 전지의 과전압 측정을 위해 정상분극법(Steady state polarization, SSP)과, 질소를 0.1~1 ℓ/min의 범위에서 mass flow controller(MFC)를 사용하여 계단형으로 첨가하는 비활성 가스 계단형 첨가법(Inert gas step addition, ISA)을 사용하였다. 질소첨가 거동과 전압은 오실로스코프를 사용하여 동시에 측정하였다. 내부저항 측정은 AC 임피던스장치를 이용하였다. 이 측정들은 단위전지 운전시작 후 약100시간 후에 진행되었다.

## 3. 결과

연료전지에서의 출력전압($V$)은 개회로전압($E_{OCV}$)으로부터 인가된 전류부하에 의해 감소

하게 된다. 이렇게 감소하는 전압의 크기는 과전압으로서, 전지에서의 내부저항에 의한 오옴손실($\eta_{IR}$) 및 전극반응에 의한 과전압 ($\eta_{an}$, $\eta_{ca}$)으로 구성되어 있다.

$$V = E_{OCV} - \eta_{tot} \quad (1)$$

여기서, $\eta_{tot} = \eta_{IR} + \eta_{an} + \eta_{ca}$ 이다. 전보[2]에 의하면 연료극은 주로 기상의 물질전달 율속 과정이며, 공기극은 액상과 기상의 혼합 물질전달 과정임이 보고 되었다.

표 1은 두 전지의 정상분극법(SSP) 결과로 측정된 개회로전압($E_{OCV}$), 15A의 전압($V$) 및 총과전압($\eta_{tot}$) 값을 보여준다.

표 1. 이용율 $u_f$=40%, $u_{OX}$=40%, $I$=15A 에서의 출력전압크기

| 전지 번호 | $E_{OCV}$/mV | $V$/mV | 측정 $\eta_{tot}$/mV |
|---|---|---|---|
| Ⅰ (연료극 면적 100%) | 1044 | 840 | 204 |
| Ⅱ (연료극 면적 50%) | 1056 | 662 | 394 |

MCFC의 개회로전압($E_{OCV}$)은 식(2)와 같은 상관관계를 가진다. 이번 실험에 사용된 가스조건으로 계산한 개회로전압은 1073 mV 였다.

$$E_{OCV} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P[O_2]^{0.5} \cdot P[CO_2]_{ca} \cdot P[H_2]}{P[CO_2]_{an} \cdot P[H_2O]} \quad (2)$$

여기서, 식(2)의 $E^{\circ}$는 표준 전위를 나타낸다.

표 1에서 알 수 있듯이 (Ⅰ)전지의 개회로전압은 계산치보다 낮게 나타났다. 이유는 아직 불분명하나 전지내부의 상태에 의해 전극으로 공급되는 가스 조성의 변화에 의한 것으로 추정된다. 이에 비해 15 A에서의 출력전압은 840 mV로 총과전압은 204 mV로 나타났다. (Ⅱ)전지는 (Ⅰ)전지보다 개회로전압은 높았으나 15 A 에서의 출력전압이 낮아 (Ⅰ)전지보다 약 2배정도 큰 과전압이 얻어졌다. SSP로 전지의 총과전압을 측정할 수 있었으며, 총과전압의 구성을 알아보기 위해 내부저항 측정 및 기상 및 액상의 물질전달 저항에 기인한 과전압을 측정하였다. 내부저항은 AC 임피던스를 사용해 1 kHz의 실수값으로 구하였다. 연료극과 공기극에서 물질전달에 기인하는 과전압들은 ISA법을 사용하여 측정하였다.

ISA법은 전극에 비활성 가스를 계단형으로 첨가 하여 순간적인 반응물의 유량변화를 유발한다. 이러한 유량변화는 연료전지의 물질전달 속도를 변화시켜 과전압의 변화를 발생하게 한다. 그림 1은 전류부하 변동시의 0.3 ℓ/min의 질소를 연료극에 첨가하여 발생한 전압변화 과정을 나타낸 것이다. 연료극에서 질소첨가에 의해 발생하는 전압증가폭 $\Delta V_{I,an}$는 유량증가에 의한 과전압 감소를 나타내며, 이 경우 과전압은 식(3)과 같이 비례상수 $q$를 이용하여 이용율의 함수로 나타낼 수 있다[2].

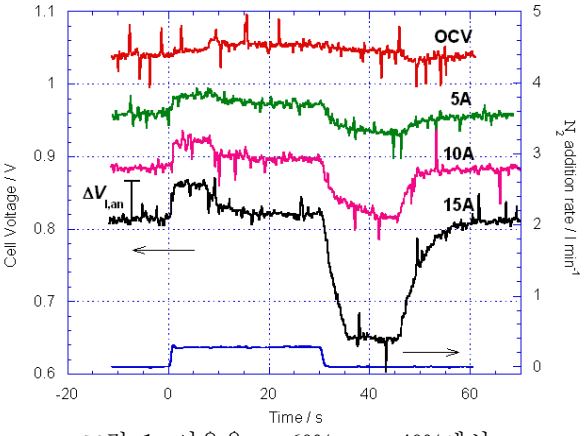


그림 1. 이용율 $u_f$=60%, $u_{OX}$=40%에서 (Ⅰ)전지의 연료극 ISA 결과

$$\Delta V_{I,an} = V_2 - V_1 = \eta_1 - \eta_2 = q u_1^{0.5} - q u_2^{0.5} \quad (3)$$

여기서 하첨자 1은 질소첨가 전, 2는 첨가 후를 의미한다. 그리고 $u_1$는 질소 첨가전의 이용율 이므로 고정되어 있어 상수 $m$을 도입하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta V_{I,an} = m - q u_2^{0.5} \quad (4)$$

연료극의 과전압은 주로 기상 물질전달저항에 의해 발생하므로 $q$값을 이용해 식(5)로 연료극 과전압을 구할 수 있다[2].

$$\eta_{an,G} = q u_2^{0.5} \quad (5)$$

그림 2는 식(4)의 상관관계를 나타낸다. (Ⅰ)전지의 $q$값은 전보[2]의 값과 유사하여 타당

성을 가진다고 할 수 있다. 그러나 (Ⅱ)전지의 경우는 전극 면적을 반으로 줄였으나 (Ⅰ)전지보다 $q$값이 감소하여 기상의 물질전달 저항이 줄었음을 알 수 있었다. 이 거동을 해석하기 위해 전해질의 분포와 연관지어 검토하였다.

공기극도 연료극과 같은 방법으로 $\eta_{ca,G}$를 구할 수 있다. 그림 3에서 $\Delta V_{I,ca}$는 0.3 ℓ/min 질소첨가에 의해 반응물 유량이 증가하여 발생하는 전압증가폭으로 과전압이 감소함을 나타낸다. 그리고 식(3~5)의 관계를 사용하면 공기극 기상 물질전달 저항에 의한 과전압의 측정이 식(6~7)과 같이 가능하다.

$$\Delta V_{I,ca} = m - qu_2^{0.5} \quad (6)$$

$$\eta_{ca,G} = qu_2^{0.5} \quad (7)$$

그림 4는 식(6)의 상관관계를 나타낸다. 전지(Ⅰ)의 $q$값은 전보[2]의 값과 유사함에 비해, (Ⅱ)전지의 경우는 $q$값이 약 3배정도 증가함을 알 수 있다. 이것은 연료극 전극 면적이 반으로 줄어 공기극에 더 많은 전해질이 분포하여 기상의 물질전달저항이 커진 것으로 생각된다.

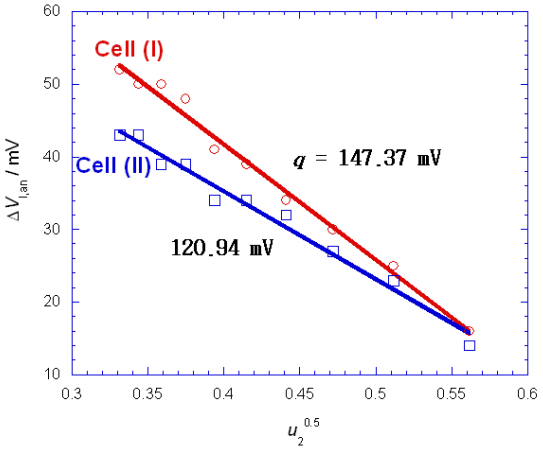


그림 2. 식 (4)에 따른 두 전지에 대한 연료극 과전압의 상관관계

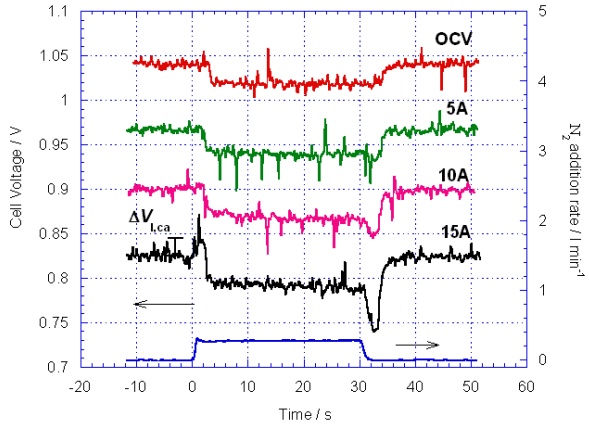


그림 3. 이용율 $u_f$=40%, $u_{OX}$=60%에서 (Ⅰ)전지의 공기극 ISA 결과

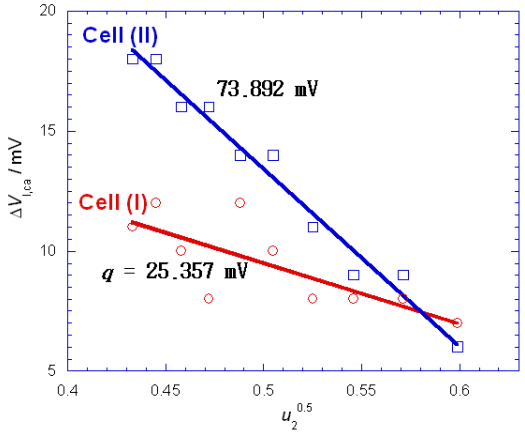


그림 4. 식 (6)에 따른 두 전지에 대한 공기극 과전압의 상관관계

전해질 분포의 영향을 검토하기 위해 전지 해체 후에 전해질 함유율을 다음과 같이 측정하였다. 연료극은 약 2g 채취하여 끓는물에 3시간 끓이고, 약 2g 채취한 공기극은 10% 초산에 30분 담궈 전해질을 녹인 후 120℃에서 건조시켜 무게를 쟀다. 그 결과는 표 2와 같다.

표 2. 두 전지의 해체 후 전해질 함침량 측정결과

| 전지 번호 | | 샘플무게①/g | 전해질 제거 후 무게②/g | 전해질 함침량 $\frac{①-②}{①}\times 100$/wt% |
|---|---|---|---|---|
| Ⅰ (연료극 면적 100%) | 연료극 | 1.8637 | 1.7355 | 6.88 |
| | 공기극 | 2.0126 | 1.7386 | 14.28 |
| Ⅱ (연료극 면적 50%) | 연료극 | 2.0030 | 1.8259 | 8.84 |
| | 공기극 | 2.0645 | 1.6304 | 21.02 |

표 2에서 알 수 있듯이 (Ⅱ)전지의 전해질 함침량이 연료극, 공기극 모두 (Ⅰ)전지보다 많아, 연료극의 경우 다량의 전해질에 의한 넓은 삼상계면의 형성으로 보다 적은 과전압이 얻어졌고, 공기극의 경우 다량의 전해질 함침으로 기상의 물질전달이 방해받아 과전압이 크게 나타난 것으로 생각된다. 액상의 물질전달에 기인한 과전압 해석으로부터 (Ⅱ)전지의 공기극은 액상전해질막이 두껍게 분포한 것을 알 수 있었다.

이상의 방법으로 (Ⅰ), (Ⅱ)전지의 과전압을 분석한 결과, 표 3과 같은 구성으로 이루어짐을 알 수 있었다.

표 3. 이용율 $u_f$=40%, $u_{OX}$=40% 에서의 연료극 전극 조건에 따른 과전압 계산 결과

| 전지 번호 | $\eta_{IR}$/mV | $\eta_{an,G}$/mV | $\eta_{ca,L}$/mV | $\eta_{ca,G}$/mV | 합계 $\eta_{tot}$/mV |
|---|---|---|---|---|---|
| Ⅰ (연료극 면적 100%) | 37.5 (2.5mΩ) | 100.6 | 61.6 | 16 | 215.7 |
| Ⅱ (연료극 면적 50%) | 138 (9.2mΩ) | 76.5 | 148.9 | 46.7 | 410.1 |

표 3에 따르면, (Ⅰ)전지에 비해 (Ⅱ)전지는 높은 오옴손실과 높은 공기극 과전압으로 총 과전압이 큼을 알 수 있었다.

## 4. 결론

이상의 실험결과로부터 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

① Ⅰ(연료극 면적 100%) 전지와, Ⅱ(연료극 면적 50%) 전지를 사용하여 정상분극 측정 결과 (Ⅱ)전지의 총과전압($\eta_{tot}$)이 (Ⅰ)전지의 약2배로 나타났다.

② (Ⅱ)전지가 (Ⅰ)전지보다 연료극에서는 기상의 물질전달저항에 기인한 과전압이 작고, 공기극에서는 기상과 액상의 물질전달저항에 기인한 과전압이 크게 나타났다.

③ 기하학적 연료극 면적을 절반으로 줄여 전류밀도가 두배로 증가함에도 불구하고 연료극에 기인하는 과전압이 감소함으로부터 연료극의 과전압은 주로 이용율과 전해질 분포에 의존함을 알 수 있었다.

④ 기하학적 연료극 면적의 감소에 의해 과잉의 전해질이 공기극에 분포하여 공기극 과전압 상승을 유발하였다.

⑤ ISA법에 의한 과전압 측정결과와 SSP로 측정된 총과전압이 유사하여 ISA법이 과전압 해석에 유용한 도구임을 알 수 있었다.

⑥ 과전압과 전해질 함유량이 상관성을 가져 전해질 분포가 전지 성능에 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.

## 5. 참고문헌

1. C.Y.Yu, J.R.Selman, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2062-2069.
2. C.-G Lee, B.-S Kang, H.-K Seo, H.-C. Lim, J. Electroanalytical Chemistry., 540 (2003) 169-188.