

용융탄산염형 연료전지에서 연료극 가스 조성에 따른
과전압 특성해석

Overpotential analysis with anodic gas compositions in a
molten carbonate fuel cell

이충곤*, 임희천**

* 한밭대학교 화학공학과

** 한국전력공사 전력연구원

Ang과 Sammells에 의하면 MCFC의 anode는 식 (1)과 같이 수소, CO₂ 및 H₂O의 다성분 반응시스템으로 제안되어 있다[1].

$$i_o \propto P(\text{H}_2)^{0.25} P(\text{CO}_2)^{0.25} P(\text{H}_2\text{O})^{0.25} \quad (1)$$

여기서 i_o 는 교환전류밀도로서 반응속도를 나타내는 값이 된다. 따라서 반응속도는 이들 세 종류의 가스에 의해 영향을 받게 되며, 동일한 반응차수는 이들 가스가 동일한 정도로 반응속도에 영향을 미치는 것을 의미하게 된다. 저자들이 고안한 비활성 가스 계단형 첨가법 (ISA, Inert gas step addition)을 사용한 연구에 의하면 anode 반응은 심각한 기상 물질전달 영역에 있으며, 통상의 운전조건에서 CO₂에 의한 상당한 물질전달 저항이 존재하는 것이 보고되어 있다[2]. 그러나 ISA법은 각 반응물의 유량특성을 나타내지 못하는 단점이 있어, 반응물 첨가법(RA, reactant gas addition)이라는 방법을 고안하여, anode 반응이 수소, CO₂ 및 H₂O의 유량에 의존하는 것을 밝혔다[3].

본 연구에서는 100cm²급의 단위전지를 사용하여, 이들 세 가스의 조성을 변화시킴으로써 유량의 변화를 주어, ISA 및 RA법을 사용하여 과전압의 변화를 관찰함으로써 조성이 과전압에 미치는 영향을 검토하였다.

Anode 가스 조성은 H₂:CO₂:H₂O=0.69:0.17:0.14 atm 과 H₂:CO₂:H₂O = 0.33:0.33:0.33 atm의 두 종류를 사용하였으며, 두 경우 모두 수소의 유량을 0.17 L/min로 고정시키고 CO₂ 및 H₂O의 유량을 변화시켜서 조성을 유지하였다. 연료가스 중의 수증기 조성은 가습기의 온도를 조정하여 유지하였다. Cathode 가스는 70 mol% 공기와 30 mol% CO₂를 섞어 공급하였다. 실험은 anode 이용율을 20-80%, cathode 이용율을 40-60%내에서 조절하며 수행하였다.

Anode 가스조성에 따른 과전압 변화를 측정하기 위해 정상분극법, ISA 및 RA법을 수행하였다. 먼저 정상분극법은 개회로전압 (OCV)으로부터 전류인가에 따라 감소하는 전압을 기록하여 과전압의 정도를 측정하였다. 전류는 0-15 A 범위에서 조절하였다.

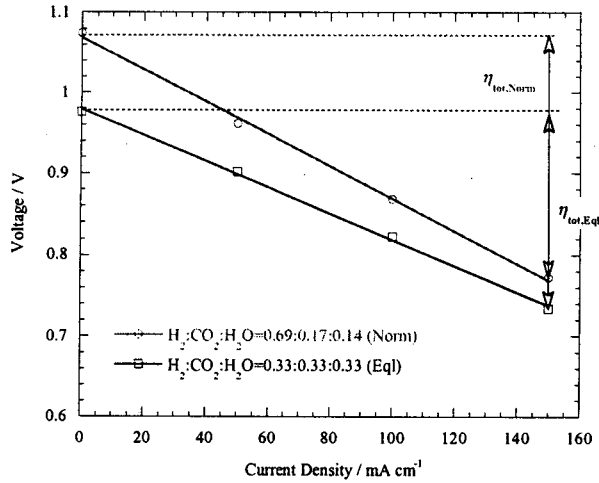


Fig. 1. Comparison of steady state polarization with normal anodic gas composition ($\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=0.69:0.17:0.14$ atm) and equilibrated gas composition ($\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=0.33:0.33:0.33$ atm) at $u_{\text{ox}}=0.4$, 650°C , 1 atm.

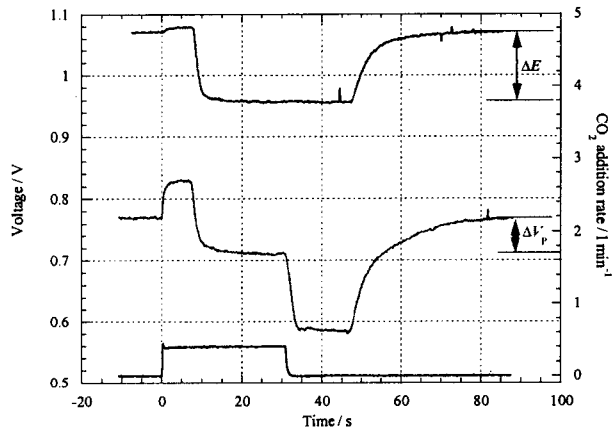
두 번째 방법으로는 반응물첨가법 (RA)을 사용하였다. RA법은 anode에 반응물을 첨가하여, 첨가물질의 분압 및 유량의 변화를 일으켜 OCV 및 출력전압에 영향을 미치는 방법이다. 개회로전압(OCV)과 출력전압과의 차이가 과전압으로서 기체 조성 변화에 의한 과전압 변화는 전극반응속도에 미치는 조성의 영향을 나타낸다. 한 종류의 반응물이 첨가될 때, OCV는 다음과 같은 Nernst 식에 따라 변하게 되고, 분극시의 전압 또한 변하게 된다.

$$E_{\text{OCV}} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2]_{\text{an}}} [\text{O}_2]^{0.5} [\text{CO}_2]_{\text{ca}} \right) \quad (2)$$

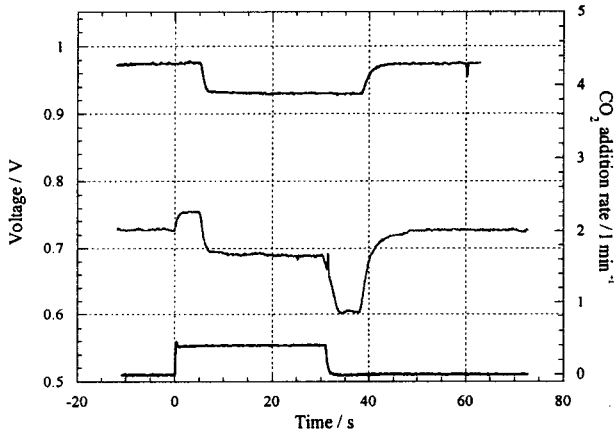
반응물 첨가에 의한 OCV의 변화를 ΔE 라 하고, 분극시의 출력전압의 변화를 ΔV_p 라 하면, 이 둘의 차이인 $\Delta V (= \Delta E - \Delta V_p)$ 는 반응물 첨가에 의한 과전압 변화를 나타낸다. 양의 ΔV 는 반응물 첨가에 의해 과전압이 감소하여 전극반응이 원활하게 되는 것을 의미하며, 음의 ΔV 는 반응물 첨가에 의해 반응속도가 감소하고, 과전압이 증가한 것을 의미한다. 보다 자세한 RA법의 특징은 전보[3]에 기술되어 있다.

다른 하나는 ISA법으로서, ISA는 한 전극에 비활성 가스를 첨가하여 반응물의 유량변화를 유발시키고, 과전압의 변화를 발생시켜, 이를 해석하여 과전압을 정량적, 정성적으로 해석하는 방법이다. 비활성가스 도입구가 전지로부터 수미터 앞에 있기 때문에, 일정량의 비활성가스첨가는 첨가된 비활성가스가 전지에 도달할 때까지 반

응물 유량을 증가시키고, 과전압을 변화시키게 된다. 이 시간동안 비활성가스는 전지를 흐르지 않기 때문에, 이 동안에 발생하는 전압변화는 순전히 반응물의 유량변화에 의해서만 발생하는 것으로 볼 수 있다. 일정 부하에서의 반응물의 유량은 이용율로 나타낼 수 있고, 따라서 전압변화를 이용율로 나타낼 수 있다. 전보[2]에서 다음과 같은 관계가 전압변화와 이용율 사이에 제안되어 있다. 자세한 사항은 전보[2]에 기술되어 있다.



(a)



(b)

Fig. 2. Results of RA measurement with CO_2 addition (0.4 L/min) to the normal anodic gas composition ($\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=0.69:0.17:0.14 \text{ atm}$) and equilibrated gas composition ($\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=0.33:0.33:0.33 \text{ atm}$) at $u_{\text{ox}}=0.4$, 650°C , 1 atm .

$$\eta_{an} = q \cdot u_f^{0.5} \quad (3)$$

$$\Delta V_{an,a} = V_{a,2} - V_{a,1} = n_{an,1} - n_{an,2} = q_1 u_{f,1}^{0.5} - q_1 u_{f,2}^{0.5} \quad (4)$$

$$\Delta V_{an,a} = m_1 - q_1 u_{H2,2}^{0.5}, \text{ 여기서 } m_1 = q_1 u_{H2,1}^{0.5} \quad (5)$$

전보[3]에 보고한 바와 같이 통상의 유량조건에서 CO₂와 H₂O의 물질전달 저항에 의한 과전압이 크게 관찰되어 본 연구에서는 “통상의 유량조건(normal)”과 각 가스를 균일한 조성으로 한 “균등조건(equilibrated)” 두 경우를 비교하여 유량의 과전압에의 영향을 검토하였다. Fig. 1은 anode 가스 조건을 통상 가스조건인 H₂:CO₂:H₂O=0.69:0.17:0.14 atm로 한 경우와 균등조건인 H₂:CO₂:H₂O = 0.33:0.33:0.33 atm로 한 경우의 정상분극 결과를 나타내고 있다. 균등조건의 경우가 높은 CO₂와 H₂O 분압으로 인해 통상조건보다 더 낮은 OCV를 보이고 있다. 전류의 증가에 의해 전압의 감소가 관찰되며, 개회로전압(OCV)와 분극시의 전압의 차이가 재료의 전기적 저항에 의한 손실인 오옴손실과 전기화학반응에 의한 과전압에 의한 전압손실의 합이 된다. 균등가스조건에서 보다 완만한 기울기가 관찰되며, 이것은 anode 가스조성이 과전압에 영향을 미치는 것을 나타내며, 보다 높은 H₂O와 CO₂ 유량에서 과전압이 감소함을 의미한다.

전보[2,3]에서 anode 반응은 주로 기상의 물질전달 율속과정이고 각 반응물은 anode에 과전압을 유발하는 것이 제안되었다.

$$\eta_{an} = \eta_{H_2} + \eta_{CO_2} + \eta_{H_2O} \quad (6)$$

더욱이 RA법은 통상의 가스조건(H₂:CO₂:H₂O=0.69:0.17:0.14 atm)에서 CO₂와 H₂O에 의한 과전압이 H₂에 비해 훨씬 많이 존재하는 것을 밝혀내었고, 그리고 과전압이 각 성분의 분압보다는 유량에 의존하는 것을 보여주었다.

Fig. 2는 0.4 L/min의 CO₂를 통상조건과 균형가스조건의 anode에 첨가하는 경우의 RA결과를 나타내고 있다. 개회로상태에서는 CO₂ 첨가가 식 (2)에 따라 OCV를 감소시킨다. 반응물 첨가구가 전지로부터 상당거리 떨어져 있어서 OCV는 수 초 후에 감소하게 되며, 반응물 첨가전과 후의 OCV의 차이가 ΔE 가 된다. 분극시에는 반응물의 첨가에 의해 반응물의 유량변화가 발생하여 두개의 전압피크가 관찰되고, CO₂ 첨가에 의해 전압이 감소하는 현상이 확인된다. 분극시에 반응물 첨가 전과 후의 전압차이는 ΔV_p 이고, 따라서 ΔV ($=\Delta E - \Delta V_p$)는 반응물 첨가가 과전압에 나타나는 영향을 의미하게 된다. 양의 값은 반응물 첨가에 의해 물질전달이 빨라져서 과전압이 감소하는 것을 의미하게 된다. Fig. 2(a)로부터 ΔE 는 ΔV_p 보다 크며, 따라서 양의 ΔV 를 나타내게 된다. 이 결과로부터 연료극에 CO₂를 첨가하는 것은 물질전달 저항을 감소시킨다고 할 수 있다.

균등가스 조건에서의 CO₂ 첨가 실험은 Fig. 2(b)와 같이 유사한 형태의 OCV의 변화 및 전압의 변화를 나타낸다. 균등가스 조건의 총 유량이 0.51 L/min으로서 통상 가스조건의 유량인 0.25 L/min에 비해 약 두 배의 유량이고, 0.4 L/min의 동일 유량의 CO₂ 첨가는 균등가스 조건에서 보다 작은 분압의 변화를 일으킨다. 따라서 균등가스 조건에서 보다 작은 OCV 및 전압의 변화가 발생한다 (Fig. 2(b)). 그리고 빠른 전압완화가 10초와 50초에서 관찰되고, 5초와 35초 부근에서 좁은 전압피크가 관찰된다.

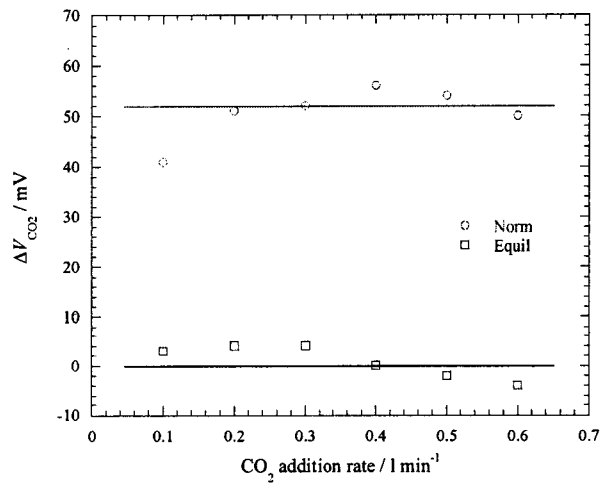


Fig. 3. ΔV_{CO_2} with RA measurement with respect to the CO₂ addition rate at the normal anodic gas composition (H₂:CO₂:H₂O=0.69:0.17:0.14 atm) and equilibrated gas composition (H₂:CO₂:H₂O=0.33:0.33:0.33 atm) at $u_{ox}=0.4$, 650°C, 1 atm.

Fig. 3은 통상가스조건과 균등가스조건에서의 CO₂ 첨가량에 따른 ΔV_{CO_2} 를 비교한 것이다. 통상가스조건에서 ΔV_{CO_2} 가 매우 큰 값이 얻어졌으나, 균등가스 조건에서는 거의 0의 값이 얻어졌다. 통상가스조건에서의 높은 ΔV_{CO_2} 는 CO₂ 성분에 의한 과전압이 크게 존재했다는 것을 의미하고, anode 가스 중의 CO₂ 유량의 증가는 ΔV_{CO_2} 를 감소시켰으며, 따라서 과전압을 감소시켰다고 볼 수 있다. ΔV_{CO_2} 의 CO₂ 첨가량과의 무관성은 또한 anode의 과전압이 반응물 성분의 분압과 거의 무관하다는 것을 의미하게 된다. CO₂ 유량이 0.4 L/min 이상에서는 ΔV_{CO_2} 가 음의 값이 얻어지고, 이것은 첨가된 CO₂에 의해 H₂와 H₂O의 물질전달이 영향을 받기 때문으로 생각할 수 있다. 이 결과는 또한 통상가스 조건에서 큰 과전압이 CO₂의 낮은 유량에 기인하는 것을 나타내기도 한다.

이상의 실험결과로부터 통상가스 조건에 비해 균등가스 조건에서 CO₂ 및 H₂O에 기인하는 과전압이 훨씬 줄어들을 알 수 있었고, ISA법으로부터 기상의 물질전달에 기인하는 과전압이 균등가스 조건에서 작게 나타남을 알 수 있었다. 그러나 수소의 경우는 통상가스 조건에 비해 균등가스 조건에서 더 큰 과전압이 관찰되어, 균등가스 조건의 높아진 CO₂와 H₂O의 유량 및 분압에 의해 수소의 물질전달이 방해를 받아 나타난 것으로 생각되고 있다.

<참고문헌>

1. P. G. P. Ang and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1289 (1980).
2. C.-G. Lee, B.-S. Kang, H.-K. Seo, and H.-C. Lim, *J. Electroanal. Chem.*, 540, 169 (2003).
3. C.-G. Lee and H.-C. Lim, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A219-228 (2005).