

## CFD 플랫폼을 활용한 선형전위주사 모델링

김광락, 김택진, 김가영, 심준보, 정재후, 안도희, 백승우, 이한수  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111  
[krkim1@kaeri.re.kr](mailto:krkim1@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

사용후핵연료의 부피감소를 위한 처리공정으로 유망한 파이로프로세싱 공법은 용융염 전기화학공정이 핵심기술이다. 고온의 용융염 전해질을 사용하는 전기화학반응기의 전해저동을 예측하는 전산모델 개발이 파이로프로세싱 실험, 시스템 설계 그리고 운전개선을 위한 효율적인 접근방법으로 중요하다.

전극반응 속도론 정보는 전기화학공정에서 처리량을 위해 인가할 수 있는 전류중대와 관련된다. 이를 위해 전해분극에 영향을 주는 속도론 인자의 체계적인 자료기반의 필요성이 제기되고 있다.

일정전위기를 통한 전위주사실험은 전극표면에서 일어나고 있는 반응을 정성적으로 파악할 수 있는 손쉬운 방법으로써, 전기화학 반응의 전하전달 또는 물질전달과 관련된 인자를 구하고, 반응 메커니즘을 조사하는 데 가장 흔히 사용되고 있다.

용융염 전해에 의한 전착반응은 전해활성 이온이 음극 상에서 전자를 받아 금속으로 환원되므로 진행된다(수식 1). 이온-이온계와는 달리, 이온-금속계의 전착 전극반응은 금속간화합물의 생성, 특히 금속성분의 용해도를 갖는 액체금속 음극인 경우 초기전압으로 되돌아오게 조절하는 순환 전압-전류법은 전극반응에서는 구현이 용이하지 않다.



반면 환원반응만을 고려하는 전착계에서는 선형전위주사법에 의해 작업전극의 전압을 시간에 따라 일정하게 변화시켜 전류를 측정할 수 있다. 이 때 전류는 전하전달과 물질전달이 복합적으로 제한되므로 전극반응의 속도론 파라미터를 예측하는데 효과적으로 응용된다.

전하전달과 물질전달의 영향을 3차원적인 모사가 가능한 방법으로 상용의 전산유체역학(CFD) 소프트웨어 패키지에 전기화학모델을 연계하면 전해셀 구조를 반영한 가시적인 결과와 표현이

가능하다[1].

본 연구에서는 3극셀 구조의 전극사이로 전해질의 유동조건이 형성되는 모형에서 물리적 유동영역을 설정하고, 전산유체역학 기반에서 물질전달과 전기화학 모델을 커플링하는 접근 방법을 이용하여 선형전위주사 모델을 제시하였다. Cu 전착계를 대상으로 전극계면에서 이온의 물질전달이 확산과 대류에 의해 제한되는 선형전위주사 특성을 모사하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 전산유체역학 모델

전해질은 전단력에 민감한 연속체로써 전해셀 구조의 영역 내에서 난류흐름의 영향이 물질전달에 영향을 미치게 된다. CFD 소프트웨어에서는 유동을 모사하는 모멘텀 및 연속방정식이 기본 전산모델의 체계로 되어있다. 3차원의 국부 유속( $v$ )과 커플링된 비압축성 전해질 유체에서 이온의 전달방정식을 이온농도( $C$ ), 동적확산계수( $D_c$ ) 그리고 질량소스( $S_c$ )항으로 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\rho \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (vC) = \rho \nabla \cdot (D_c \nabla C) + S_c \quad (2)$$

#### 2.2 전극반응 모델

전극반응 모델은 작업전극에서 환원되는 전착계를 대상으로 하였다. 전극간에 인가된 전위에 의해 벌크 전해질 영역으로부터 전해활성 이온이 전극으로 이동되어 전극반응으로 소모된다.

전극표면에서는 전극반응의 활성화 및 농도분극이 동시에 고려된 전극반응 속도 식으로 일반화된 Modified Tafel 방정식(수식 3)에 의해 국부 전극과전압과 연관지을 수 있으며, 전하이동 과정의 속도와 전극전위의 관계가 비선형적임을 나타낸다 [2].

$$i = nFD \frac{\partial C}{\partial x} = i_0 \frac{C^{Surface}}{C^{Bulk}} \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \quad (3)$$

### 2.3 결과 및 토론

일정전위기에 의해 전극간의 전위차를 선형으로 증가하는 Cu 전착계를 모사 하였다. 전해질성 자료가반이 비교적 많이 알려진 수용액 전해질의 Cu 전착계는 고품질 전착기술개발 분야에서 벤치마크를 위한 표준 틀로 흔히 활용된다.

해석 대상은 Bioanalytical System Inc(BASi)사의 소형 3극셀 구조에 구리황산염 전해질을 사용하는 전기화학 반응기를 모형화하였다. 전해질내 전해질의 유동장 영역을 설정하여 격자화하고, 전극면을 포함한 유동마찰(No slip)의 경계조건이 적용되는 면을 프리즘 격자로 처리하여 전기장 모사를 위한 도메인을 설정하였다. 특히, 전극 면에서는 미세 격자계를 적용하여 충분히 극부 계면에서 소모되는 이온의 농도구배 및 전기장 정보를 도출할 수 있게 하였다(Fig.1). Table 1은 모델링을 위한 전해질 조건과 사용된 전기화학 파라메타를 나타내었다.

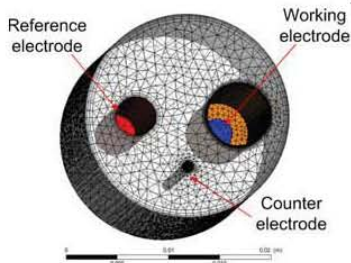


Fig. 1. Meshed geometry for computational simulation.

Table 1. Parameters used in the numerical simulation.

Electrolyte properties	Values
Electrolytic conductivity( $\kappa$ )	0.35 S/cm
Initial concentration of cupric ions, ( $C_0$ )	$5 \times 10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup>
Diffusion coefficient of cupric ions ( $D$ )	$4.2 \times 10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /s
Kinematic viscosity ( $\nu$ )	$1.09 \times 10^{-2}$ cm <sup>2</sup> /s
Kinetic parameter ranges for parametric simulation	
Exchange current density ( $i_0$ )	$1 \times 10^{-4} \sim 1.0$ mA/cm <sup>2</sup>
Transfer coefficient ( $\alpha$ )	0.4 ~ 0.6

CFD 플랫폼을 활용하여 전단응력수송(SST) 모델에 의한 전해질의 유동장내에서 이온확산 및 대류를 통한 전압-전류의 분극현상을 모사하였다.

Fig. 2(a)는 선형전위주사 조건에서 주사속도에 따라 모사된 전류밀도-전위 거동을 보여준다. 분극거동은 활성화 및 물질전달에 제한받는 구분된

영역과 전류한계를 예측할 수 있다.

Fig. 2(b)는 선형으로 증가되고 있는 인가 전위 변화에 따라 음극면에서 수직방향으로 농도변화 분포를 보여주고 있다. 전극반응은 물질전달에 제한받으므로 전류한계에 가까워지면 음극에서 전해활성 이온의 농도가 0에 접근함을 알 수 있다.

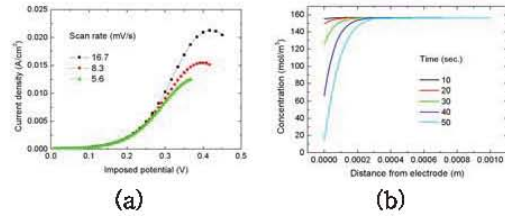


Fig. 2. Current density as a function of imposed (sweep) potential (a) and typical concentration profiles during the potential sweep at the cathode (b).

### 3. 결론

소형 3극 전해셀에서 전착모형을 마련하고 CFD 기반에서 전극반응 모델을 커플링하여 전하 이동과 물질전달에 영향을 받는 선형전위주사 알고리즘을 완성하였다. 수립된 모델은 용융염계 선형전위주사 전해실험으로부터 전극반응 속도론 자료를 정량적으로 도출하는 데 활용될 것이다.

### 4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] 김광락 등, 한국방사성폐기물학회, 2011년 춘계학술대회 논문요약집, pp.81-82, 2011.
- [2] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Son, New York, p.87, 2001.