

전산 유체 모델링을 이용한 평판형 고체산화물 연료전지 작동특성 전산모사

우효상 · 정용재[†]

한양대학교 세라믹공학과

(2003년 12월 9일 접수: 2004년 3월 15일 채택)

Performance Simulation of Planar Solid Oxide Fuel Cells Characteristics: Computational Fluid Dynamics

Hyo Sang Woo and Yong-Chae Chung[†]

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received December 9, 2003 : Accepted March 15, 2004)

초 록

전산모사를 이용하여 특성을 정확하게 모사하기 위해서는 전지 내부에서 발생하는 다양한 물리적, 화학적 현상을 고려하여야 한다. 이를 위해, 본 연구에서는 다양한 전지 내부 현상에 대한 변수를 고려할 수 있는 전산유체 상용코드인 CFD-ACE+를 이용하여 평판형 고체산화물 연료전지의 작동 특성을 분석하였다. 단위 스택에서 발생하는 물질전달과 열전달 및 전기화학 반응에 의한 전하이동을 복합적으로 고려하여, 작동조건 하에서 각 공정적, 구조적 변수 변화에 따른 전지특성을 예측하였다. 이러한 전산모사 방법을 통하여 확산과 유동에 의한 전지 내 반응물과 생성물의 mass fraction 분포와 단위 스택의 내부 온도분포 그리고 전지 특성을 나타내는 polarization curve에 의한 고체산화물 연료전지의 분극 특성을 정성, 정량적으로 제시하였다. 본 연구를 통해 평판형 단위 스택 내에서의 다양한 변수 변화에 따른 전지의 작동 특성에 대한 효율적 예측이 가능하였고, 고체산화물 연료전지 작동 시 발생하는 현상에 대한 전산모사 접근법을 체계적으로 제시할 수 있었다.

Abstract: To correctly simulate performance characteristics of fuel cells with a modeling method, various physical and chemical phenomena must be considered in fuel cells. In this study, performance characteristics of planar solid oxide fuel cells were simulated by a commercial CFD code, CFD-ACE+. Through simultaneous considerations for mass transfer, heat transfer and charge movement according to electrochemical reactions in the 3-dimensional planar SOFC unit stack, we could successfully predict performance characteristics of solid oxide fuel cells under operation for structural and progress variables. In other words, we solved mass fraction distribution of reactants and products for diffusion and movement, and investigated qualitative and quantitative analysis for performance characteristics in the SOFC unit stack through internal temperature distribution and polarization curve for electrical characteristics. Through this study, we could effectively predict performance characteristics with variables in the unit stack of planar SOFCs and present systematic approach for SOFCs under operation by computer simulation.

Key words : Planar SOFCs, Computational Fluid Dynamics, Fuel cell simulation, Cell performance simulation, Polarization curve

1. 서 론

고체산화물 연료전지는 산소와 함께 연료의 전기화학적 조합에 의해 가스 상태의 연료로부터 직접적으로 전기를 생산해 내는 에너지 변환 장치이다. 기본 단위인 단위 전지는 일반적으로 Fig. 1과 같이 산소 이온을 잘 통과시키는 고체산화물을 전해질로 하여 양면에 공기극(cathode) 및 연료극(anode)을 제작하고,

공기와 연료를 각 전극에 공급함으로써 작동된다. 고체산화물 연료전지 스택은 출력 전압을 증가시키기 위하여 단위 전지를 여러 단 직렬 연결하여 쌓아 놓은 것으로서 단위 전지간의 전기적 연결을 위해 연결재(interconnect)를 사용하는데, 평판형 고체산화물 연료전지의 경우에는 연결재가 곧 각 단위 전지로의 반응 가스 공급 기능까지 하는 분리판(separator)에 해당한다.¹⁾ 이러한 연료전지는 연료의 화학적 에너지를 열과 기계적 에너지로 변환되는 것을 고려하지 않기 때문에 일반적인 발전 장치보다 상당히 높은 이론적 효율을 얻을 수 있다.

[†]E-mail: yongchae@hanyang.ac.kr

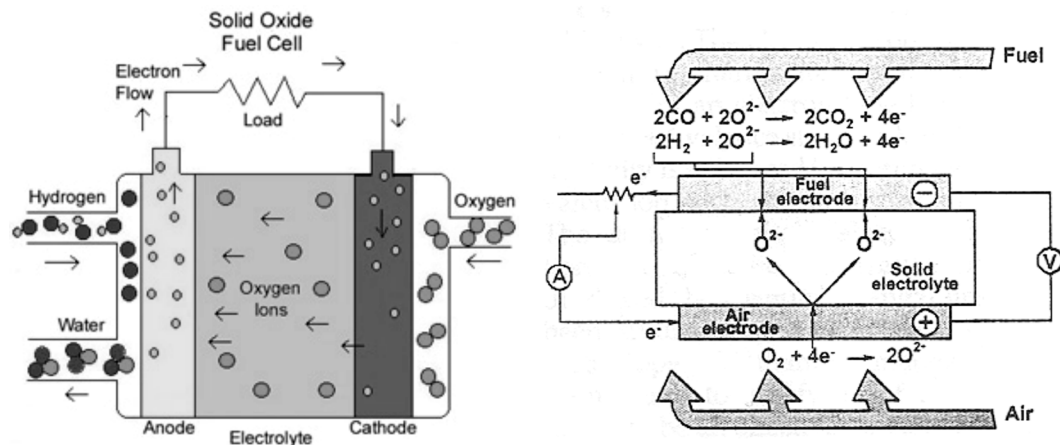


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical reaction in SOFCs based on oxygen-ion conductors.

고체산화물 연료전지를 구성하는 각 구성요소는 산화, 환원 분위기하에서 화학적, 형태 구조학적으로 안정성을 가져야 하며, 다른 구성요소간의 전기화학적 조화성도 필요하다. 또한 작동 온도가 고온인 특성을 가지고 있기 때문에 열적 안정성이 요구되며, 특히 운전 조건하에서의 열팽창의 차이는 구성요소간의 결합 및 전기 시스템에 결합의 원인이 되므로 형태 안정성의 측면에서 필수적인 요소로 고려되어야 한다. 운전 조건에서 좋은 성능을 보이기 위해서는 산소 환원 반응에 대한 내부 과전압이 낮아야 한다.²⁾ 따라서 고체산화물 연료전지가 특정 공정 조건하에서 전기화학 반응을 통해 원하는 전기를 생산하기 위해서는 각 공정 및 구조적 변수에 의한 전기적 작동 특성 평가와 고온 하에서의 특성 변화가 중요한 이슈가 된다. 현재 이러한 작동 특성을 평가하기 위한 방법으로 이론적, 실험적, 수치해석적 접근 방법이 있으며 이 중 수치해석을 통한 모델링은 다양한 구조적 변화와 공정조건의 변화에 따른 전지의 작동 특성을 효율적으로 평가하고 제어할 수 있는 접근방법으로 대두되고 있다.³⁻⁸⁾ 그러나 고체산화물 연료전지 내부의 전기화학적 반응은 다양한 현상들을 고려해야 하기 때문에 이러한 현상을 실제 연료전지 시스템의 설계에 적용하기엔 많은 어려움이 있다. 또한 수치해석적 접근방법이 가지는 장점에도 불구하고 현재 내부 작동현상을 정확하게 모사할 수 있는 정형화된 방법이 없는 이유로 다양한 접근방법으로의 시도가 이루어지고 있으며, 본 연구에서도 전산유체역학(Computational Fluid Dynamics, CFD)를 이용하여 효율적인 모사 방법을 제시하고자 한다.

고체산화물 연료전지 작동에서의 문제점은 스택의 전부분에 반응물이 일정하게 분포하지 않는다는 데에 있다. 따라서 원활한 전기화학반응을 하기 위해서는 반응물이 셀 전체에 균일하게 분포할 수 있도록 셀 내부의 가스 유동에 대한 해석이 중요하다. 더욱이 고체 산화물 연료전지는 연료 및 산화제로 가스가 이용되므로 이러한 반응물이 반응영역에 광범위하게 분포하도록 유도되어야 원하는 전지 효율을 얻을 수 있다. 그리고 타 연료전지와 비교해 볼 때 작동온도가 고온이기 때문에 전지 재료 뿐만 아니라 구조 디자인에서도 제약을 받는다. 이러한 고온 작동 온도가 고체산화물 연료전지에 있어 단점이자 장점이 될 수 있다. 이를 위해 고온에서 작동되는 전지를 전산모사기술을 이용하여 가상적인 실험을 통해 특성 변화를 분석하여 고온에 의해 발생하는 문제점을 예측, 수정할 필요가 있다. 그리고 스택

내에서 발생된 열전달 현상을 확인하고, 다양한 작동조건과 구조 변화에 따른 열전달 특성을 해석하여 구성요소의 신뢰성 확보와 전기 성능향상에 활용되어야 한다.

전산모사를 통해 고체산화물 연료전지의 작동 특성 해석을 하기 위해 고려해야 할 현상은 연료와 산화제의 가스 통로 내에서의 유동현상, 각 전극에서 발생하는 전기화학 반응을 고려한 전기적 현상, 각 구성재료 내에서의 열전달 현상으로 구분할 수 있다. 이러한 현상은 독립적인 현상이 아니라, 연료전지 작동 시 변수들의 상호 연관 및 복합적인 영향에 따라 전지의 작동 특성을 결정하기 때문에 본 연구에서는 전산유체역학을 이용한 Multi-Physics Modeling 방법을 통해 접근 한다.⁹⁾ 이를 위해 전산유체역학 상용코드인 CFD-ACE+(ver. 2003)¹⁰⁾를 이용하였다. 해석하고자 하는 시스템을 CAD 작업을 이용해 적절한 해석 도메인을 형성시켜 이러한 도메인에 유한개의 격자를 형성하는 단계를 거쳐 후처리 과정을 통해 고체산화물 연료전지의 유체 통로 및 각 전극에서의 mass fraction 분포, 전지 구성요소 사이의 온도 분포 및 전기적 특성을 나타내는 분극 곡선과 내부 과전압 등을 시각화하여 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 지배방정식

지배방정식은 설정된 해석 도메인 내에서 발생하는 물리, 화학적 현상을 표현하는 미분방정식 형태로 각 도메인에서 일어나는 현상을 고려하여 선별적으로 적용된다. 본 연구에서는 가스 유동현상, 열전달 현상, 화학 반응물과 생성물의 mass fraction 변화 현상, 전기 화학 반응에서 발생하는 전하의 이동을 관여하는 방정식이 적용되고 있다. 경계 및 초기조건은 해석하고자 하는 도메인의 부피 혹은 면에 적용되는 조건으로 각 도메인에 설정되어 있는 지배방정식에 의존하여 결정된다.

도메인의 시간(t)에 따른 질량 변화율은 같은 도메인 내의 전체 질량 유동과 같다는 질량 보존식 (1)은 고체산화물 연료전지 내 분리판 통로에서 유동하는 반응물과 생성물의 속도를 결정한다. 좌항의 첫 번째 term은 단위 부피당 질량, 즉 밀도(ρ)의 시간 변화율을 나타내며, 두 번째 term은 convective term이라 부르는 해석 도메인의 경계를 통과하는 전체 질량 유동이다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho) + \nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{U}) = 0 \quad (1)$$

운동량 보존식 (2)는 뉴턴의 제 2 법칙인 유체 요소(element)의 시간에 따른 운동량의 변화는 요소에 대해 미치는 힘의 합과 같다는 사실에 기초하고 있다. 요소에 미치는 힘은 surface force와 body force로 구분할 수 있지만,¹¹⁾ 연료전지 시스템에서는 body force는 고려되지 않기 때문에 본 연구에서는 surface force인 압력(p)과 점성력(τ , viscous stress tensor)만을 적용하여 운동량 보존식이 결정되었다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho \mathbf{U}) + \nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = -\epsilon \nabla p + \nabla \cdot (\epsilon \boldsymbol{\tau}) + \epsilon \mathbf{B} + \underbrace{\frac{\epsilon^2 \mu \mathbf{U}}{\kappa}}_{\text{Darcy's Law, sub-grid scale frictional loss}} \quad (2)$$

porous media로 구성된 고체산화물 연료전지의 전극 내에서의 유체의 유동 및 확산에 관련된 반응물의 속도와 내부 압력 변화에 대해 Darcy's law를 적용하여 결정한다.

연료전지 내에서 발생하는 열과 각 구성요소로의 열전달 현상은 에너지 보존식 (3)에 의해서 표현된다. 열전달 과정은 에너지 보존식의 수치해석에 의해 적용되며 전체 엔탈피(h) 방정식의 형태로 알려진 에너지 방정식의 컴퓨터에 의한 해석에 의한다. 이러한 열전달 방정식은 내부 유체의 속도(U) 및 전류(i)와 연관성을 가지고 결합되어 있으며 우항에 전지 내부에서 발생할 수 있는 열 발생 및 전달 현상의 term을 고려하여 전개하였다. 이 방정식을 통해 각 반응물의 유동과 열분포 간의 관계를 설명한다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho h) + \nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{U} h) = \nabla \cdot \mathbf{q} + \epsilon \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{U} + \epsilon \frac{dp}{dt} - \underbrace{\eta \mathbf{j} \cdot \mathbf{j}}_{\text{Joule Heating}} + \underbrace{\dot{S}_h}_{\text{Phase Change}}$$

$\mathbf{q} = k_{eff} \nabla T + \sum_{k=gas} \mathbf{J}_k h_k$

Direct Conversion of Chemical Energy to Electrical Work. Absence of this term will result in undesirable heat interactions

Phase Change

(3)

전기화학반응에 관여하는 물질의 변수는 혼합 혹은 반응에 적용된다. 따라서 내부 반응물과 생성물의 확산 제어 및 mass fraction(Y) 변화는 연속방정식 (4)를 이용하여 전기화학반응에 의한 현상을 제어하고 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho Y_i) + \nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{U} Y_i) = \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \underbrace{\dot{\omega}_i}_{\text{Species production rate due to heterogeneous electrochemical reactions within porous electrode}}$$

$$\mathbf{J}_i = \underbrace{\rho D_{eff,i} \nabla Y_i}_{\text{Fick's Law}} + \underbrace{\frac{\rho Y_i}{M} D_{eff,i} \nabla M - \rho M \sum_j D_{eff,j} \nabla Y_j - \rho \nabla M \sum_j D_{eff,j} Y_j}_{\text{Correction terms to enforce the Stefan-Maxwell Equation}}$$

(4)

이 지배 방정식을 이용하여 고체산화물 연료전지 내의 각 해석영역에서의 반응물 mass fraction과 전극내의 확산을 제어함으로써 전기화학반응에 의한 반응물과 생성물의 mass fraction 분포 및 이와 관련된 전기화학반응에 의한 전하 이동량을 결정한다. 특히 mass flux(J) 항에 포함된 term인 전극 내부의 반응물 확산에 관련된 Stefan-Maxwell equation이 도입되어 연료전

지 내에서의 전기화학반응에 의한 해석이 가능할 수 있다.

이러한 지배방정식을 바탕으로 본 연구에서는 상용 전산유체 코드의 해석 tool인 CFD-ACE(U)를 이용하여 해석 도메인을 설정하고 각 해석 영역에 필요한 물성 및 경계 조건을 부여하여 해석 초기값을 바탕으로 각 영역에서의 해석을 시도한다. 우선 SIMPLEC algorithm¹⁰⁾을 이용한 유체의 유동에 관련된 연속방정식의 해석이 이루어지며, 구해진 유동 관련 변수값을 이용하여 열전달 방정식, 전류의 연속 방정식을 순차적으로 해석하게 되어 수렴에 도달할 때까지 iteration을 반복하면서 각 해석 변수에 대한 결과값을 추출하게 된다.

2.2. 전지 내의 확산특성 및 전기적 특성 제어

본 연구에서는 고체 구성요소를 기공을 가진 porous media로 구성하였기 때문에 각 구성재료 특성에 따른 전지의 작동 특성 분석을 위해서는 기공을 가진 개체에 대한 확산 현상이 고려되어야 하며, 이로 인한 각 매체에서의 확산 계수에 대한 정확한 적용이 필요하다. 확산 현상은 고체산화물 연료전지의 구성 요소의 기공 내에서만 단지 발생하는 것으로 가정되며, (5)와 같은 유효확산 계수에 계산에 관련된 식이 적용된다.¹¹⁾

$$D_{i,eff} = \text{MAX}\left[0, \frac{3\epsilon - 1}{2\epsilon}\right] D_i \quad (5)$$

위 식은 실험을 기본으로 하는 Dagan 계산식으로 매체내의 기공율이 감소함에 따라 반응물 및 생성물의 확산은 상대적으로 큰 저항에 직면함을 나타내고 있다. 만약 같은 기공율을 같은 경우에 대해서는 매체 내에서의 확산은 기공이 구성하고 있는 확산 채널의 휘어짐(tortuosity)의 정도에 영향을 받게 된다. 즉 휘어짐이 클수록 확산에 미치는 저항 정도는 증가하게 된다. 본 시스템에서는 Bruggeman model인 (6)을 적용한다.

$$D_{i,eff} = \epsilon^\tau D_i \quad (6)$$

해석에 사용된 tortuosity의 값은 1.5로 기존의 문헌을 바탕으로, 우세적으로 사용되었던 값을 이용하였다.

고체산화물 연료전지를 비롯한 연료전지의 작동 특성에 관한 모델링을 위해서는 전지 내에서 발생하는 전기적 특성 제어가 중요하다. 본 연구에서는 기본적으로 모든 영역에서의 전기적 중성을 가정하였다. 즉, 전하의 증가가 없기 때문에 전하의 보존식(electrostatic equation)을 해석하는 대신에 전류(i)의 보존식(DC conduction equation, (7)) 만을 수치 해석적으로 풀어내는 것만으로 충분하다.

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (7)$$

고체산화물 연료전지의 porous한 전극 내에는 다른 연료전지의 활성화된 촉매층의 역할을 하는 전도 전해질(conducting electrolyte)이 가득 채워져 있기 때문에 전도되는 전류의 일부는 전극을 구성하는 고상(S)을 통해 흐르게 되고(혹은 electronic phase), 또 다른 일부는 전도 전해질인 유체(F)상을 통해 흐르는 것으로 구분된다(혹은 ionic phase). 그러므로 전극내의 전류의 흐름을 제어하기 위해서는 두 가지 형태의 전류를 고려가 요구되며, (7)에 두 가지 전류가 고려된 (8)을 대입하여 실제적으로 (9)를 통해 제어하게 된다.¹²⁾

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_S + \mathbf{i}_F \quad (8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_S = -\nabla \cdot \mathbf{i}_F \quad (9)$$

위의 두 종류의 전류는 완전히 독립적이며, 전자가 유체 상에서 고상으로 전이되거나, 혹은 그 반대인 경우가 발생하는 동안 전기화학적 반응을 통해서 상호작용을 할 수 있다. 이를 바탕으로 (9)는 전기화학적 반응에 의한 상호 교환전류(\mathbf{j}_T)가 고려되어 (10)으로 변형되며, 결론적으로 본 연구에서는 두 개체 상에서의 전류 보존식인 (11)가 적용된다.

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_S = -\nabla \cdot \mathbf{i}_F = \mathbf{j}_T \quad (10)$$

$$\nabla \cdot (-\sigma_S \nabla \phi_S) = -\nabla \cdot (-\sigma_F \nabla \phi_F) = \mathbf{j}_T \quad (11)$$

교환전류는 전기화학적 반응의 반응정도를 나타내는 척도이다. 일반적으로 반응이 발생하는 온도와 반응물의 분압, 그리고 전극 과전압에 의존하는 물성으로 본 연구에서는 Butler-Volmer 식 (12)를 이용하여 적용하였다.^{13,14)}

$$\mathbf{j}_T = \frac{\mathbf{j}_0}{C_{i,ref}^{\beta_i}} \left[\exp \left\{ \frac{\alpha_A F}{RT} (\phi_S - \phi_F) \right\} - \exp \left\{ \frac{-\alpha_C F}{RT} (\phi_S - \phi_F) \right\} \right] \prod_{i=1}^N C_i^{\beta_i} \quad (12)$$

Electrode Overpotential, h

2.3. 평판형 고체산화물 연료전지

본 연구에서 고체산화물 연료전지의 전기화학적 해석을 위해 구성된 3차원 도메인은 Fig. 2에서 보여주는 바와 같이 평판형의 단위 스택 형태의 모델을 채택하였으며, reference dimension은 Table 1에 제시된 바와 같다. 단위 스택은 세라믹 고체 전해질(Yttria Stabilized ZrO_2 , 8 mol% Y_2O_3)을 중심으로 양쪽에 전기 화학반응과 반응물의 확산을 위한 전극(anode: Ni/ ZrO_2 Ceramic Metal Composite, cathode: Doped Lanthanum Manganite)이 위치해 있고, 반응물의 공급과 생성된 전자의 집전 역할을 하는 분리판이 위치한다. 음극(anode) 분리판 유로를 통해 공급되는 일정 농도의 연료는 음극을 통해 확산되며, 양극

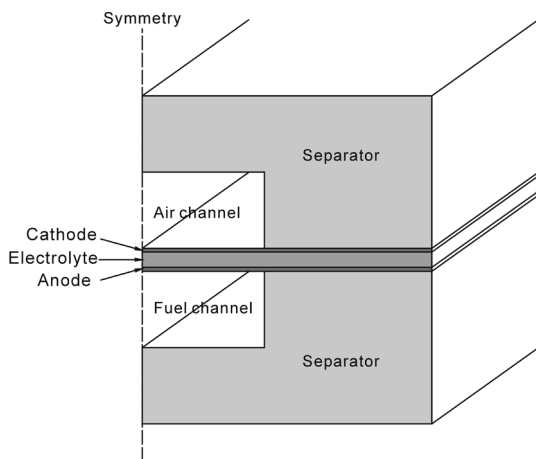


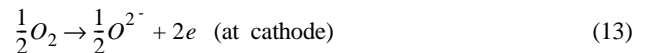
Fig. 2. 3-dimensional solution model of planar SOFC (reference model).

Table 1 Dimension of the employed planar SOFC (reference model)

	thickness(mm)	width(mm)
cathode	0.05	3.92
electrolyte	0.2	3.92
anode	0.05	3.92
separator rib	1.0	2.42
separator	1.0	1.5
channel	1.25	3.92
cell length	500(mm)	

(cathode) 분리판 유로를 통해 공급되는 일정 농도의 공기는 양극을 통해 확산된다.

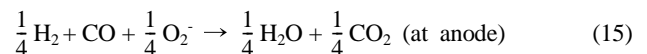
고체산화물 연료전지의 전산모사에서 가장 중요한 것은 전기 화학반응을 정확히 구현하여 적용하는 것이다. 전기화학반응은 전지를 작동시키는 구동력이며 이를 통해 전지의 작동 특성이 결정되기 때문이다. 본 연구에서는 이러한 적용을 위해 CFD-ACE+의 GUI(Graphic User Interface)를 이용한 surface reaction을 이용해 구현하였다.¹⁰⁾ 기존의 연구가 전극과 전해질의 계면에서의 전기화학반응만을 고려한 것^{15,16)}과 달리 본 연구에서는 porous media로 구성되어 있는 전극의 고상 영역과 유체상 영역, 전해질의 침투로 인한 전해질상 영역의 세 상이 만나는 three-phase 점에서의 전기화학반응을 고려하였다. 이는 각 상의 상호 전류 교환식 (11)이 이용되어 구현되고 있다.



공기가 흐르는 전극인 cathode에는 산소의 환원반응이 적용되며 본 연구에서는 단지 하나의 전자만을 고려한 화학반응식을 이용하였다. 이 반응식을 통해 형성된 산소이온은 전해질을 통해 연료가 흐르는 anode영역으로 이동하여 반응하게 된다.



위 반응식을 하나의 반응 단계로 결합하고 하나의 전자만을 고려하면 (15)가 되며, anode에 적용된다.



전해질 통해 이동된 산소이온은 연료에 포함된 수소와 일산화탄소와의 산화 반응을 통해 생성물인 물과 이산화탄소를 만들어낸다. 본 연구에 적용된 화학반응식은 산소이온을 bulk 중으로 변환하여 실제 전해질 내부를 통한 이온 이동 제어까지 고려된 정확한 전기화학반응을 구현하고 있다.¹⁰⁾ 해석을 위한 초기 작동조건과 전지를 구성하는 재료 물성은 Table 2와 Table 3을 통해 제시하였다. 연료조성은 reformation된 조성으로 참조하여 적용되었다.^{6,8)}

작동특성을 결정하는 변수에는 크게 구조적 변수와 공정적 변수로 나눌 수 있다. 구조적 변수의 제어를 통해 각 해석 모델의 구조적 변경에 따른 특성 변화를 관찰할 수 있으며 전지의 길이, 분리판 rib의 폭, 전극의 두께 등이 구조적 변수에 해당한다. 공정적 변수의 제어를 통해 공정 조건의 변화에 따른 각 모델의 작동 특성을 분석할 수 있으며 반응 가스의 유동 방향 및

Table 2 Initial operating conditions (reference model)

parameter	values
operation temperature (K)	1273
pressure (atm)	1
air components	0.21O ₂ +0.79N ₂
fuel components	0.096H ₂ +0.428H ₂ O+0.26CO+0.216CO ₂
air mass flow rate (kg/s)	3.5e-6
fuel mass flow rate (kg/s)	5.7e-7
anodic Tafel constant(α_a)	0.7
cathodic Tafel constant(α_c)	0.7
exchange current density (anode) (A/m ²)	1e14
exchange current density (cathode) (A/m ²)	1e10

주입 유동량, 온도 등이 포함된다. 본 연구에서는 우선 평판형 고체산화물 연료전지의 reference 모델을 설정하여 일차적으로 해석한 다음 그러한 상황에서 발생하는 현상들을 우선적으로 분석하여 발생원인 등을 고찰하였다. 이를 바탕으로 변화 가능한 각 변수들의 제어를 통해 이에 따른 작동 특성 변화양상 및 조건 변화에 대한 영향을 분석함으로써 각 변수와 작동 특성과의 관계를 규명하고자 했다.

3. 결과 및 고찰

원통형 연료전지와 구조적으로 비교해 볼 때, 평판형 연료전지의 경우 기본적인 구성 및 기본 작동원리는 유사하나 구조적으로 다른 특징적 현상을 가지고 있다. 이는 전극과 전해질로 구성된 반응 전 영역에 연료 및 산소가 직접적으로 접하지 못한다는 것이다. 즉, 반응 영역은 두 영역으로 구분되어 반응물과 생성물이 직접적으로 접하여 전기화학반응이 일어나는 유동통로 영역과 이러한 가스 통로를 구성하기 위한 지지역할과 전류를 수집하는 분리판 rib 하부 영역으로 구분된다.¹⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 두 영역을 구분하여 각 영역에서의 반응물의 mass fraction을 분석하였다. Fig. 3은 anode와 cathode에서의 수소와 산소의 mass fraction에 대한 결과이다. 반응물의 유동 방향으로의 각 mass fraction의 변화는 일반적 유동현상의 경우와 경

향성이 크게 차이가 나지 않았다. 하지만 반응물의 유동 방향에 수직하는 폭 방향으로의 fraction을 나타낸 그래프를 살펴보면 각 반응물에 대해 앞서 예측했듯이 두 영역으로 확연히 구분되어 차이가 나타남을 볼 수 있다. 가스가 유동하는 통로에서는 폭 방향으로 fraction 변화가 거의 없으나 rib 하부 영역 부근에서 급격한 fraction 감소 현상이 나타난다. 즉, rib 아래쪽에 해당하는 영역으로 반응물의 원활한 진입이 불가능한 depletion 현상이 관찰되었다. 특히 수소보다는 산소의 fraction 감소량이 더 크게 나타났으며, 산소의 공급정도가 전지 특성에 더 많은 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 반응물의 공급과 전기화학반응 정도와의 관계를 고려해 볼 때, 원활하지 못한 반응물의 공급은 전기화학반응 정도를 감소시킬 것이며, 이로 인한 온도의 불균일한 분포가 야기될 것으로 사료된다.

평판형 연료전지 내에서 발생하는 반응물의 depletion 현상과 구조적 변수와의 관계를 보다 면밀히 조사하고자 rib의 길이에 따른 각 반응물의 유동 특성을 분석하였다. Fig. 4는 가스 통로의 길이(3.92 mm-rib 길이)를 변화에 따른 산소와 수소의 mass fraction을 보여주고 있다. 두 경우 동일하게 가스 통로의 길이가 증가함에 따라 가스 통로 영역과 분리판 rib 하부 영역 사이의 mass fraction의 차이가 적어지면서 두 영역간의 반응을 위한 반응물의 양이 유사해진다. 이는 reference 모델과 비교할 때 반응물의 depletion 현상의 감소로 인한 전기화학반응 정도를 증가시킬 수 있을 것으로 예측된다. 따라서 rib의 제어를 통해 실제 반응이 일어나는 영역을 확대시킬 수 있으며, 반응물에서 발생하는 depletion 현상의 감소를 유도할 수 있다. 하지만, 가스 통로의 확대는 다른 factor를 고려할 필요가 있다. 왜냐하면 평판형 연료전지는 단순히 하나의 단위 스택으로만으로 구성되는 것이 아니라, 다층 및 다 channel로 구성되기 때문에 무리한 가스 통로 확장은 구조적인 안정성에 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 결론적으로 rib 길이의 감소는 반응물의 depletion 현상을 감소시킬 수 있지만 구조적 안정성도 고려해야 할 변수로 사료되며, 이에 대한 해석이 요구된다.

전극의 두께 또한 연료전지 성능을 결정하는 중요한 구조적 변수이다.¹⁸⁾ 특히 반응물들이 전극 내부의 기공을 통한 반응 영역으로의 이동을 통하여 산화환원 반응에 참여하는 반응물의 양을 결정하기 때문에 두께 변화에 따른 전극 내부의 반응물 분포 결과 분석이 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 anode와 cathode의 두께를 변화시키면서 전극 내부에서 측정되는 수소와

Table 3. Material properties of the cell components (reference model)

	anode	electrolyte	cathode	separator
density (kg/m ³)	*IGL	*IGL	*IGL	*IGL
electrical conductivity (1/ohm-m)(gas phase)	10	10	10	1e-20
specific heat (J/kg-K)	**JANNAF	**JANNAF	**JANNAF	**JANNAF
thermal conductivity (W/m-K)(gas phase)	***MIXKIN	***MIXKIN	***MIXKIN	***MIXKIN
porosity	0.4	0.001	0.5	0.001
permeability(m ² -(total volume/surface area) ²)	1e-12	1e-18	1e-12	1e-18
thermal conductivity (W/m-K)(solid phase)	6.23	2.7	9.6	9.6
diffusivity	bruggman(1.5)	bruggman(4)	bruggman(1.5)	bruggman(4)
electrical conductivity (1/ohm-m)(solid phase)	100000	1e-20	7700	100

*IGL: ideal gas law

**JANNAF: use JANNAF curve fits

***MIXKIN: kinetic theory for the mixture thermal conductivity

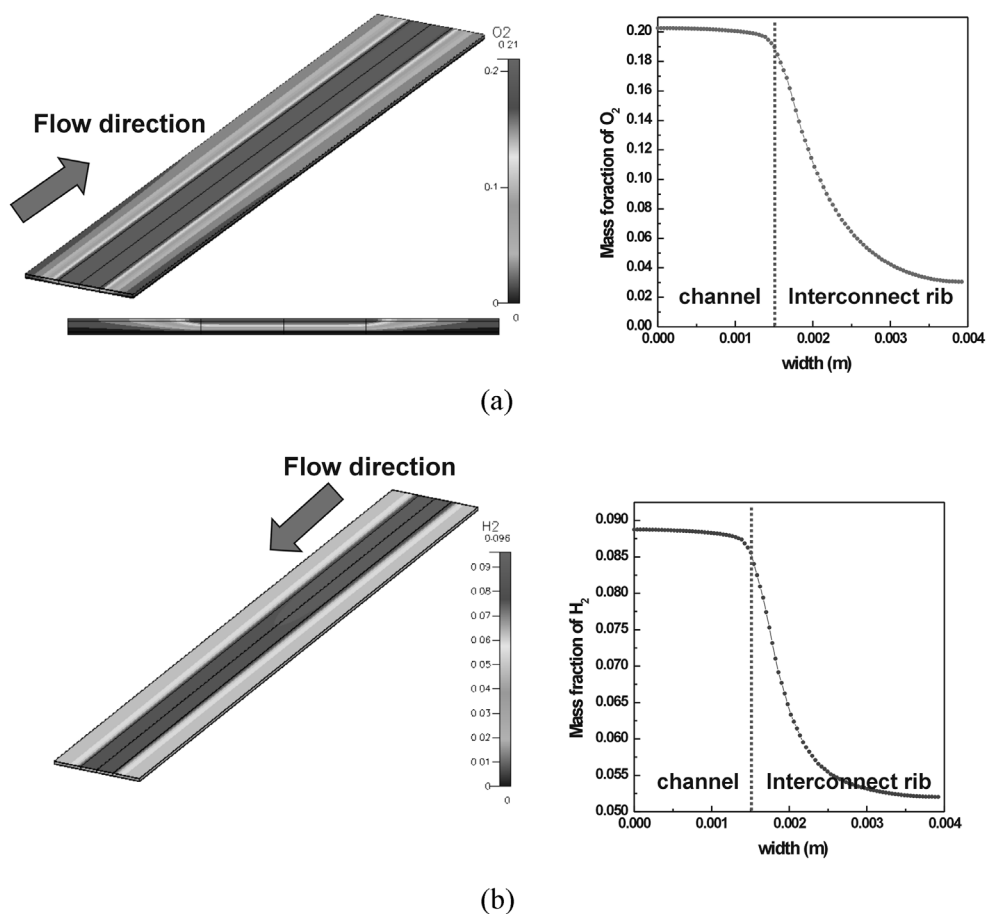


Fig. 3. Mass fraction distribution of reactants (O_2 , H_2) in the direction of cell width (a) in cathode (b) in anode of PSOFC.

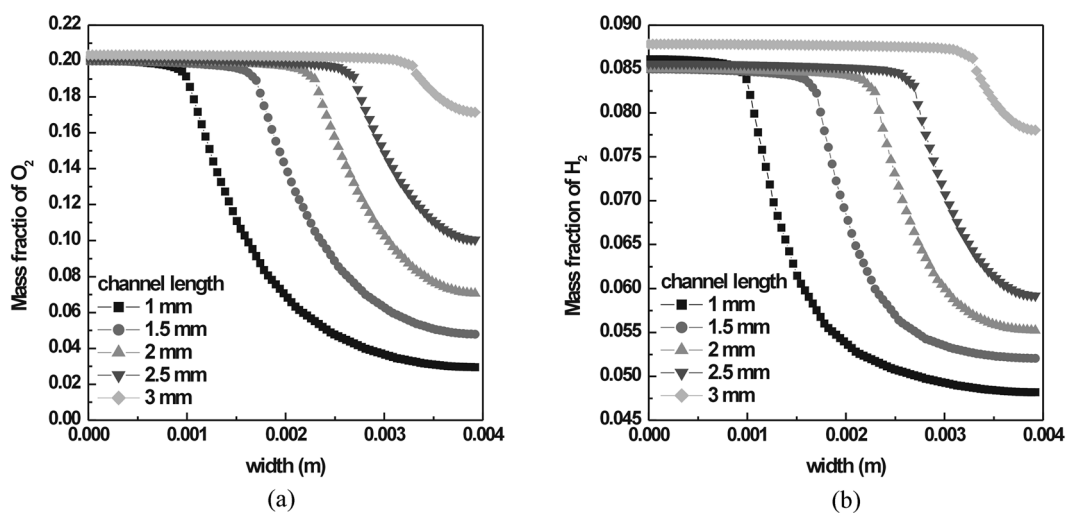


Fig. 4. Mass fraction distribution of reactants (a) O_2 (b) H_2 in the middle line of PSOFC with channel length variation.

산소의 분포를 예측하였다. Fig. 5는 anode와 cathode의 두께 변화에 따른 전극의 중간 지점에서의 수소 및 산소의 mass fraction 변화를 보이고 있으며, 이를 통해 전극 내에서의 각 반응물 분포 결과를 분석하였다. 전극 폭 방향으로의 mass fraction을 살펴보면 전극의 두께가 증가할수록 수소 및 산소 둘

다 전극 내부로 진입하는 양이 증가하여 얇은 두께에서 발생했던 반응물의 depletion 현상이 감소하는 것을 볼 수 있다. 전극의 두께 증가는 직접적으로 반응물들이 접촉하는 가스 통로 영역과 접촉할 수 없는 분리판 rib 하부 영역 사이의 mass fraction 차이를 줄여 양 영역의 반응물 분포를 균일하게 한다.

그러나 전극 두께의 증가는 일반적으로 전극 기공내 유효확산 계수를 감소시켜 물질전달이 어렵게 되어 전극 과전압의 증가를 가져오기 때문에 단순히 균일한 반응물 분포로 전지 성능 향상과 연관 짓기에는 다각적인 고찰이 필요할 것으로 사료된다. 따라서 반응물의 depletion 현상을 막고 직접적인 전지 작동의 효율성을 높이기 위해서는 전극 두께의 제어에 대한 다각적인 접근이 요구될 수 있다. 더불어 내부 반응물 mass fraction 변화를 면밀히 살펴보면 전극이 일정 이상 두께에 도달했을 때는 큰 차이를 보이지 않으므로 이를 충분히 고려한 효율적인 제어가 필요하다. 결론적으로 전극의 두께는 각 반응물의 전극 내부 공급량을 증가시킬 수 있는 변수로 판단되지만 전극 성능 향상에 미치는 영향력을 향상시키는 긍정적 변수로 규정하기에는 보다 정확한 접근을 통한 결정이 필요하다고 사료된다.

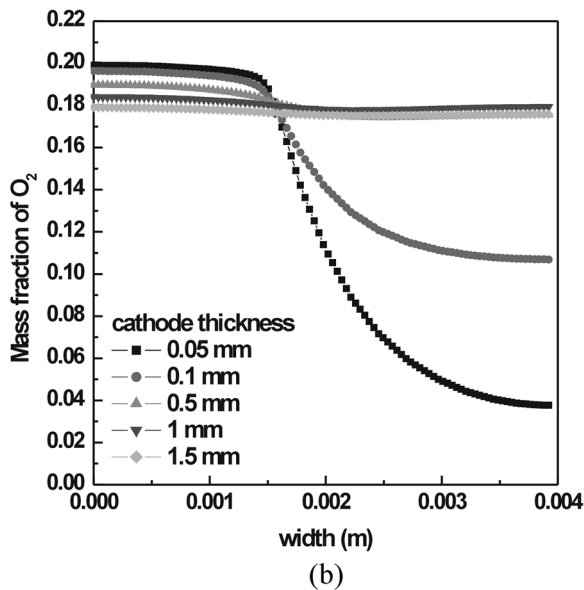
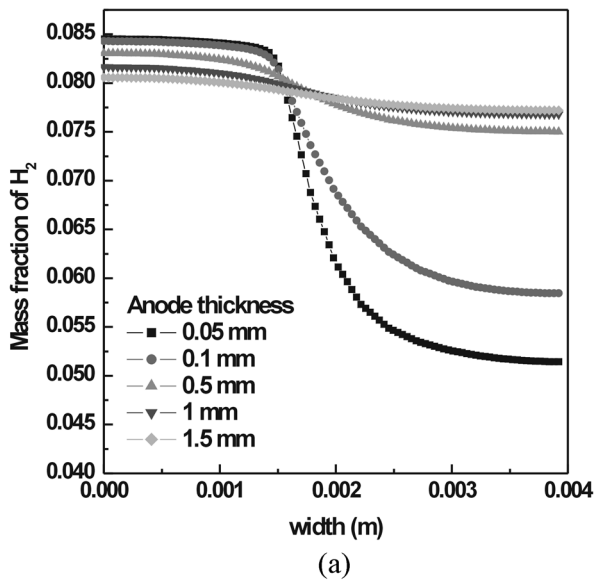


Fig. 5. (a) Mass fraction distribution of O_2 (b) Mass fraction distribution of H_2 in the direction of cell width with anode thickness variation.

평판형 고체산화물 연료전지에서 각 반응물에 의한 전기화학 반응의 현상과 열전달과의 상호 관계를 분석하기 위해 스택 내부의 온도분포를 조사하였다. 그 결과는 Fig. 6을 통해 나타나고 있으며, 전체 단위 스택에서 해석된 온도분포와 실제적 반응이 일어나는 영역인 전극과 전해질 부분에서의 온도분포를 확인하였다. 온도 분포는 전기화학 반응에 참여하는 반응물 mass fraction에 의존하기 때문에 반응물의 양이 많은 영역과 적은 영역 사이의 온도 불균일성을 초래할 것으로 예측되며 해석을 통해 이를 확인하였다. 반응이 일어나는 전극과 직접적으로 접하는 가스 유동 통로에서는 반응에 참여하는 반응물의 양이 상대

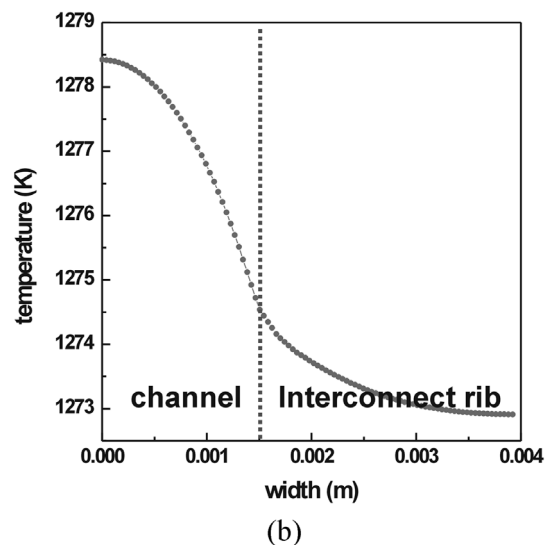
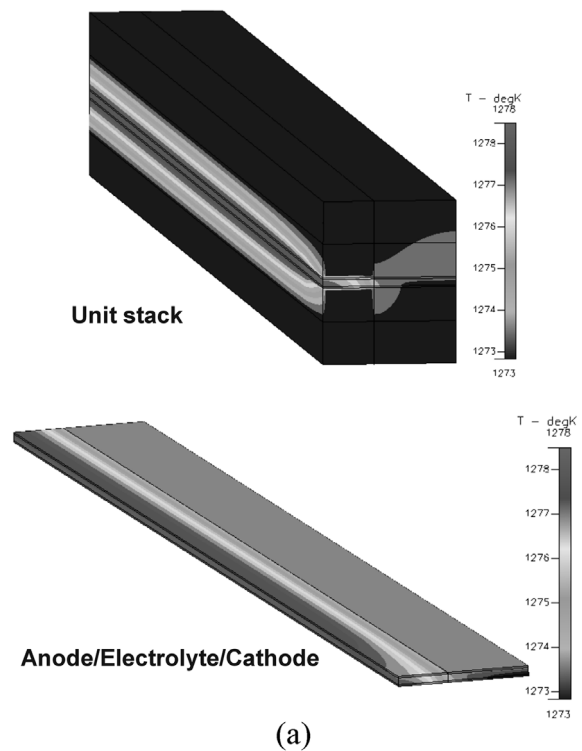


Fig. 6. (a) Temperature contour in the unit stack and electrochemical reaction region (b) Temperature distribution in the direction of cell width.

적으로 풍부하므로 산화환원 반응 정도가 증가하여 온도가 상승한 반면, 반응물이 상대적으로 적게 분포하는 분리판 rib 하부 영역에서는 초기 온도에 비해 크게 상승하지 못했다. 전체 단위 스택의 온도분포에서도 동일하게 가스 유동 통로와 분리판 rib 하부 영역 사이에서의 온도 차이를 확연하게 확인할 수 있다. 이런 경향성을 정량적으로 해석하기 위해 유동 방향의 중간 지점에서 폭 방향으로 온도 분포를 도식화 해 본 결과 가스 통로 영역과 분리판 rib 하부 영역과의 온도차가 약 5°C 정도의 차이를 보였다. 본 해석을 통해 반응물의 depletion 현상이 발생하는 영역과 반응이 실제로 활발히 일어나고 있는 영역 사이의 온도 차이를 분명하게 확인하였으며, 이는 전기화학반응에 관여하는 반응물의 양에 의존하여 발생한 온도 불균일 분포이다.

구조적 변수 변화에 따른 내부 온도 분포에 대한 고찰은 반응물의 mass fraction과 연관지어 충분히 유추가 가능하므로 본 연구에서는 공정적 변수 중에 하나인 가스 주입 방향에 따른 온도 분포 변화의 영향성을 분석하였다. 기본적으로 스택을 통해 흐를 수 있는 반응물의 방향은 co-, counter-, cross-flowing으로 크게 3가지로 분류된다.¹⁹⁾ 여기서 cross-flowing에 대한 유동 흐름은 단위 스택으로 구성된 전체 스택에서 가능한 흐름이므로 이를 배제하여 Fig. 7에서는 co-flowing과 counter-flowing에 대한 단위 스택의 내부 온도 분포를 조사하였다. 온도 분포 측정은 단위 스택의 폭 방향에서의 중간 지점에서 측정된 결과로 두 흐름에 대한 내부 온도 분포의 차이를 보여준다. 정량적으로 비교 했을 때 그 온도 차이가 굉장히 미세한 값을 가지나, 이는 전체 전극 판에 대한 온도 분포가 아니라 한 선에 대한 온도 분포이기 때문에 나타나는 현상이다. 그보다 더 중요한 것은 두 흐름에 따른 온도 분포의 정성적인 형상이다. 도식화된 각 흐름의 온도 분포 곡선을 살펴보면 co-flowing 보다 counter-flowing일 경우 조사한 지점의 온도 최고점과 최소점의 차이가 적음을 알 수 있다. 이는 반응물인 수소와 산소의 유동이 한 방향으로 흐를 경우 유동에 의한 열 운반이 한쪽으로 치우치는 반면, 반대 방향으로 흐를 경우에는 산소가 유동하는 영역에서의 높은 열을 가지는 영역과 수소가 유동하는 영역에서의 높은 열을 가지는 영역간의 상반된 위치 차이로 인해 차가운 영역과 뜨거운 영역의 구분이 모호해졌기 때문으로 사료된다. 따라서 본 전산모사 결과에서는 내부의 균일한 온도 분포를 형성하기 위해서 반응물의 counter-flowing 이 더 유리한 유동 방향이라고 판단된다.

유동 방향과 더불어 중요한 공정적 변수인 반응물의 주입 유동량(mass flow rate)이 내부 온도 분포에 미치는 영향을 분석하였다. 본 연구에서는 주입 유동량의 변화를 3가지 경우로 분류하여 해석하였다. 해석 모델의 중간 지점에서 첫 번째 경우는 공기의 유동량을 고정시킨 후 연료 유동량에 따른 온도 분포를 조사하였고, 두 번째는 그 반대의 경우, 마지막으로 공기와 연료의 유동량을 동시에 변화 시켰을 경우에 해당하는 폭 방향으로의 온도 분포를 비교하여 Fig. 8을 통해 제시하였다. 세 경우 공통으로 주입 유동량이 감소할 경우 전체적인 내부 분포를 형성하는 온도값이 감소함을 보여주고 있다. 이는 유동량이 적어지면 단위 시간당 반응하는 반응물의 양이 줄어들어 전기화학 반응 정도의 감소를 초래하기 때문으로 사료된다. 유동량 증가는 초기 reference 모델의 주입량이 최대의 효율로 설정된 이유로 별 영향을 미치지 못하였다. 하지만 연료의 주입 유동량을 변화시켜 얻은 그래프 Fig. 8(a)를 살펴보면 연료의 경우 초기

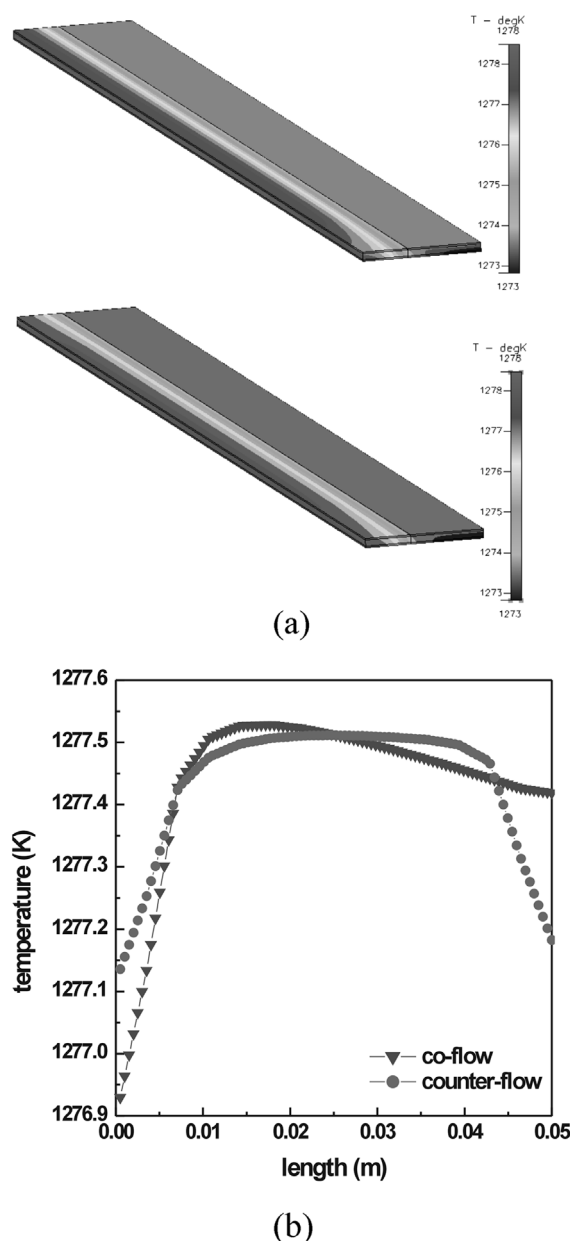


Fig. 7. (a) Temperature contour in the electrochemical reaction region (b) Temperature distribution in the direction of cell length with co- and counter-flowing direction.

주입 유동량 (5.7×10^{-7} kg/s)에 비해 감소할 경우 공기와의 변화와 유사한 경향성을 가졌으나, 약 10배의 유동량 증가에서는 오히려 유동량 감소 때와 같은 효과를 보여주고 있다. 이와는 달리 공기의 유동량 변화에 따른 온도 분포 Fig. 8(b)에서는 연료에 비해 초기 주입 유동량 (3.5×10^{-6} kg/s)이 상대적으로 많음에도 불구하고 이러한 현상이 관찰되지 않았다. 이는 전지 내부의 anode와 cathode를 구성하고 있는 전극 재료 물질인 기공율에 의한 차이(anode: 6.23, cathode: 9.6)로 인해 상대적으로 덜 porous한 anode에서의 경우, 연료의 유동량이 어느 일정 이상으로 증가하게 되면 내부 유동 유속의 증가를 가져오게 되어 이런 유속 증가는 전극 내부온도의 상승보다 상승된 내부 온도를

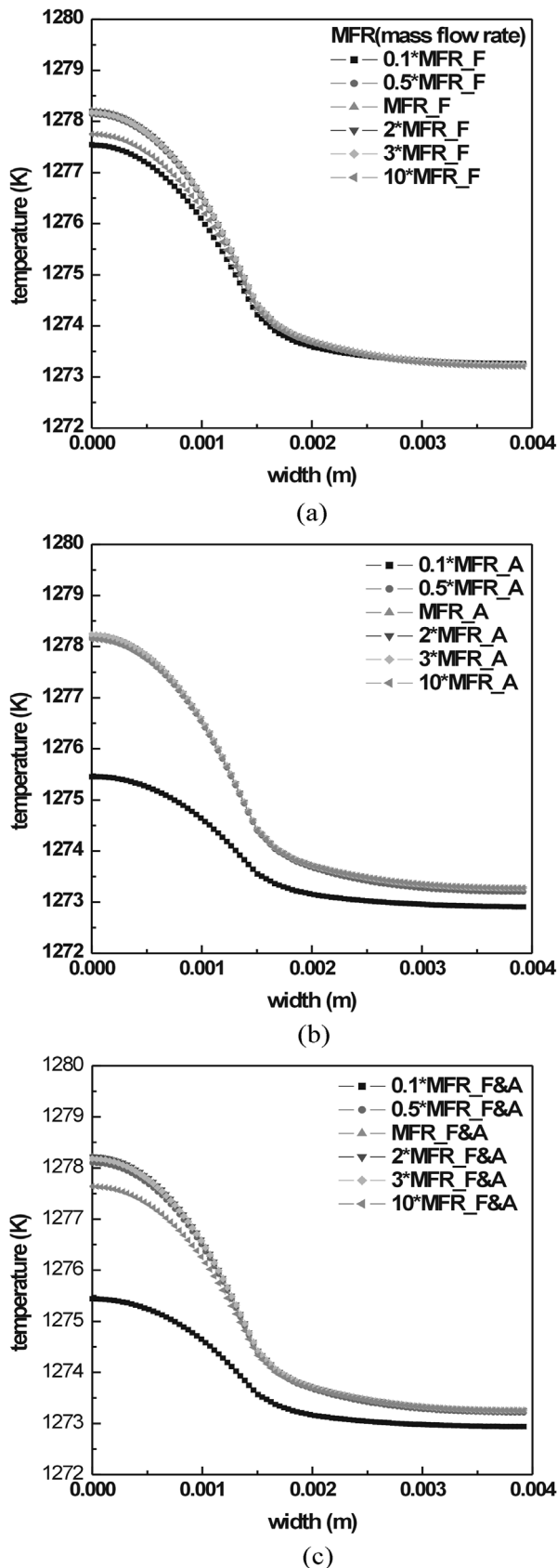


Fig. 8. Temperature distribution in the direction of cell width (a) with fuel mass flow rate (b) with air mass flow rate (c) with fuel and air mass flow rate variation (MFR: mass flow rate, F: Fuel, A: Air).

전지 표면으로 전달할 것으로 판단되며 실제 전지 표면에서 측정되는 표면온도는 내부 온도보다 높기 때문에 발생하는 현상으로 사료된다. 연료와 공기의 주입 유동량을 같은 비율로 동시에 변화시킨 Fig. 8(c)의 경우에는 전체적인 경향성은 앞의 두 경우와 동일하나, 유동량이 약 10배의 증가를 보였을 때 결국 연료의 경우처럼 전체적인 내부 온도가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 anode의 연료 유동량 변화와 유속 변화에 의한 영향으로, 현재 해석하는 전극 내 기공을 상하에서의 내부 온도 분포는 공기보다 연료의 주입 유동량에 민감하게 의존하여 영향을 받는다고 판단된다. 따라서 특정한 재료로 구성된 전극의 경우 유동량이 상대적으로 부족한 경우와 상대적으로 많아져 유속 증가를 가져와 전극 재료의 기공율이 주입 유동량에 미치는 영향력이 발생하는 경우를 충분히 고려하여 최적의 효율을 발생할 수 있는 이상적인 반응물주입 유동량을 결정하는 것이 중요하다고 사료된다.

이상적인 연료전지의 작동은 전기화학반응에 참여하는 산소의 분압에 의존하는 Nernst equation에 따른다. 이러한 특성 분석을 위해 전류와 전압과의 관계를 정의하는 분극곡선 (polarization curve)이 이용되며, 이러한 곡선에서 이상적인 전지는 전류 변화에 따른 전압 강하가 나타나지 않는다. 즉, 내부에 아무런 저항이 없는 Open circuit voltage를 일정하게 유지한다. 하지만 실제 연료전지 작동 조건하에서는 이러한 거동을 벗어나 전압이 강하되는 현상이 존재하게 되며, 아래에 제시한 다양한 loss로 인한 전압 강하 현상이 나타나게 된다.²¹⁾ 평판형 고체산화물의 전기적 특성 및 전지 성능을 분석하고자 anode와 cathode 양단의 전류 밀도를 변화시키면서 내부 electronic 전압차(ΔE)를 계산하였다. 그리고 계산된 값을 바탕으로 아래의 energy balance (16)식을 이용하여 Fig. 9(a)에 분극 곡선을 도식화 하였다.

$$\Delta E = \Delta E^{\text{eq}} - J R_{\Omega} - \eta_N + \eta_P \quad (16)$$

평판형 연료전지는 원통형 연료전지와는 달리 전류 밀도 변화에 따른 전압 변화가 선형적으로 감소함을 확인할 수 있었으며, 이는 주로 내부의 ohmic loss와 전극 과전압에 의한 전압 강하로 사료된다. 또한 전압 강하의 지배적인 요소인 ohmic loss의 기울기는 원통형에 비해 상대적으로 크며, 전류 밀도 변화에 강하게 영향을 받는 것으로 판단된다. 이러한 사실은 기존에 보고된 바와 일치한다.²¹⁾ 전류 밀도와 전압 변화와의 관계를 이용하여 현재 해석된 평판형 연료전지의 power density를 구한 결과를 Fig. 9(a)에 나타내었다. power density의 최고값은 전류 밀도가 약 10000 A/m², 작동 전압 약 0.5 volts 일 때, 약 5000 W/m²를 나타내었으며, 이는 다른 형태의 연료전지와 비교했을 때 단위 스택의 출력 밀도가 훨씬 좋은 것으로 판단된다. Fig. 9(b)는 평판형 고체산화물 연료전지의 전극내 과전압을 측정된 결과로 cathode에 의한 과전압이 상대적으로 큰 값을 나타내었다. 따라서 내부 저항을 줄이기 위해 cathode 영역에서의 과전압 제어가 중요한 것으로 사료된다.

4. 결 론

고체산화물 연료전지의 작동 특성을 분석하기 위해 전산유체역학을 이용하여 3차원적인 해석 모델을 형성하였고, 물리 화학적 현상을 고려한 지배방정식을 이용하여 수치 해석적 방법으

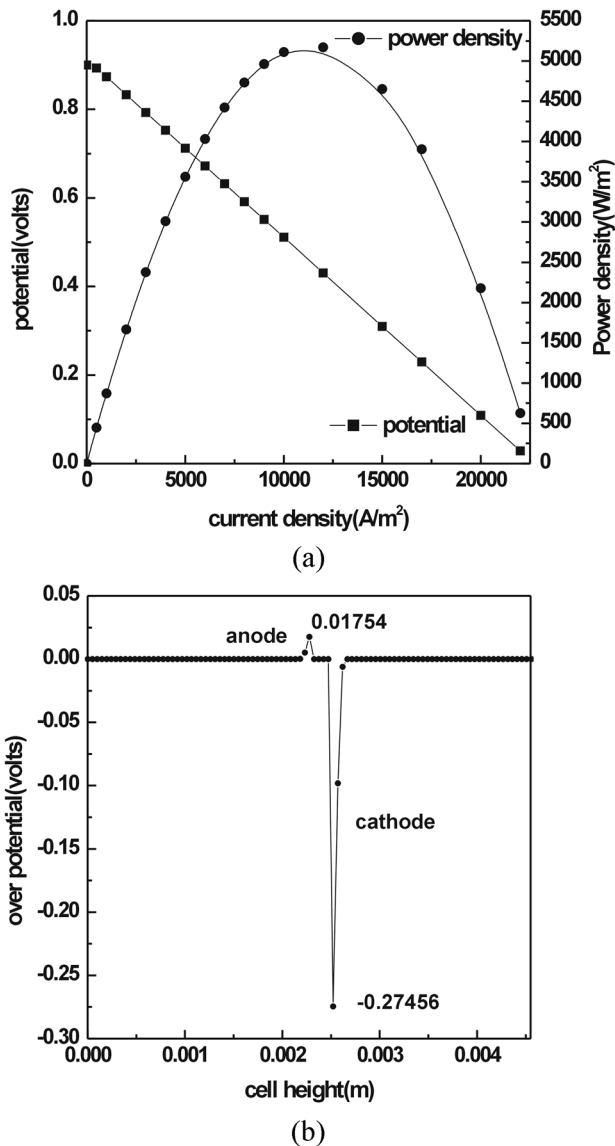


Fig. 9. (a) Polarization curve of PSOFC under 1273 K, 1 atm and 0.5 V (b) Over potential distribution in the electrodes.

로 접근하였다. 해석을 위한 고체산화물 연료전지는 평판형 형태의 모델을 이용하였으며, 각각의 해석 도메인에서 가스 유동 특성, 열전달 특성, 전기적 특성을 분석하였다. 먼저 기본적인 구조적 형태와 공정적 변수에 대한 해석을 통하여 일반적인 특성을 분석한 후 작동 특성에 영향을 미치는 구조적, 공정적 변수에 대한 접근을 시도함으로써 각 변수와 작동 특성간의 관계를 정량, 정성적으로 보다 면밀히 고찰하였다. 연구에서 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

평판형 연료전지는 구조적 특성에 의한 분리판 rib 하부 영역에서 반응물의 진입의 한계로 인한 depletion 현상이 관찰되었다. 특히 수소보다는 산소의 fraction 감소량이 더 크며 산소의 공급정도가 더 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다. rib 길이의 감소는 반응물의 depletion 현상을 감소시킬 수 있지만 구조적으로 안정성을 저해하는 요인일 수 있었으며, 전극의 두께의 증가는 가스가 도달하지 못하는 영역까지 반응물을 공급하여 전

지 성능을 향상시킬 수 있는 중요한 구조적 변수임을 추론하였다. 내부 온도의 분포는 전기화학반응에 관여하는 반응물의 mass fraction의 분포에 의존하였다. 이로 인해 반응물의 depletion 현상이 발생하는 영역과 반응이 실제로 일어나고 있는 영역의 온도 차이는 내부 온도 분포의 불균일성을 유도하는 원인이 될 것으로 사료된다. 본 전산모사 결과에서는 내부의 균일한 온도 분포를 형성하기 위해서는 반응물의 counter-flowing이 더 유리한 유동 방향일 것으로 판단되었다. 일정한 기공율을 가진 전극의 내부 온도 분포는 연료의 주입 유동량에 민감하게 의존하여 영향을 받았다. 따라서 기공율에 의한 주입 유동량 영향력이 발생하는 경우를 고려하여 반응물의 주입 유동량을 결정하는 것이 중요하다. 전류 밀도 변화에 따른 전압 변화가 감소함을 확인할 수 있었으며, 이는 주로 내부의 ohmic loss와 전극 과전압에 의한 전압 강하로 인한 것으로 판단된다. 출력 밀도는 전류 밀도가 약 10000 A/m², 작동 전압 약 0.5 volts 일 때, 약 5000 W/m²로 기존 연료전지와 비교했을 때 단위 스택의 출력 밀도가 훨씬 좋은 것으로 예측되었다. 전극내 과전압은 cathode에 의한 과전압을 큰 것으로 예측되었다.

본 연구를 통해 porous 물질로 구성된 평판형 고체산화물 연료전지에 대한 작동 특성의 예측이 가능하였고, 다양한 변수가 가지는 상호 관계의 분석을 통해 미치는 영향력을 분석할 수 있었다. 하지만 실제 연료전지 특성 해석을 통한 정량적 분석을 위해서는 보다 현실적인 변수 적용과 고찰이 필요할 것으로 생각되며, 이는 실제 실험과의 feed back을 통해 가능할 것으로 기대된다. 이를 바탕으로 고체산화물 연료전지의 효율적인 특성 해석이 가능해 질 것이다.

List of Symbols

U	velocity vectors of fluids, m/s
k	thermal conductivity coefficient of solid, W/mK
h	reaction enthalpy, J/kg
p	pressure, atm
J	diffusive mass flux of species, kg/m ² s
j _T	exchange current density, A/m ²
i	current, A
C	molar concentration of species, mol/l
D	diffusion coefficient, m ² /s
Y	mass fraction
M	mixture molecular weight, kg/mol
F	faraday constant, 96487 C/mol
R	gas constant, J/molK
t	time, s
T	temperature, K
j ₀	reference current density, A/m ²

Greek Symbols

ρ	density of reactants or products, kg/m ³
ε	porosity of the backing layer
κ	permeability of backing layer, m ²
τ	viscous stress tensor
η	overpotential, V
φ	electrical potential, V

σ	electrical conductivity, 1/ohmm
$\dot{\omega}$	molar production rate of species, kmol/m ³ s
α_A	anodic Tafel constant
α_C	cathodic Tafel constant

Subscripts

eff	effective
ref	reference
i	species
A	anode
C	cathode
S	solid phase
F	fluids phase

참고문헌

1. N. Q. Minh, and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", 1, Elsevier, Amsterdam (1995).
2. 오승모, 남석우, *화학공업과 기술*, 제16권 제5호, 420 (1998).
3. N. F. Besette II, W. J. Wepfer, and J. Winnick, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(11), 3792 (1995).
4. J. R. Ferguson, J. M. Fiard, and R. Herbin, *J. Power Sources*, **58**, 109 (1996).
5. H. Zhu, and R. J. Kee, *J. Power Sources*, **117**, 61 (2003).
6. A. J. Reich, R. Das, J. V. Cole, and S. Mazumder, "Proc. 4th Int. ASME/ KSME/ JSME Symp. Computational Tech. Fluid/ Thermal/ Chemical", Vancouver, BC, Canada (2002).
7. P. Aguiar, D. Chadwick, and L. Kershenbaum, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1665 (2002).
8. W. Dong, G. Glenn, B. Wightman, D. Ghosh, and M. Tabatabaian, "Proc. 8th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells", **929**, Paris, France (2003).
9. 김영진, 이태희, 오인환, 홍성안, 김혁년, 허홍용, *한국전기화학회지*, **6**(1), 28 (2003).
10. SINTEF App. Math., "CFD-ACE(U) user manual Ver. 6.6", 1, CFD Research Co., (2001).
11. SINTEF App. Math., "CFD-ACE(U) modules Ver. 6.6", 1, CFD Research Co., (2001).
12. G. Murgia, L. Pisani, M. Valentini, and B. D'Aguzzo, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 31 (2002).
13. Sukkee Um, C. Y. Wang, and K. S. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4485 (2000).
14. T. Berning, D. M. Lu, and N. Djilali, *J. Power Sources*, **106**, 284 (2002).
15. K. P. Recknagle, R. E. Williford, L. A. Chick, D. R. Rector, and M. A. Khaleel, *J. Power Sources*, **113**, 109 (2003).
16. H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma, and I. Yasuda, *J. Power Sources*, **102**, 144 (2001).
17. T. Ackmann, L. G. de Haart, W. Lehnert, and D. Stolten, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(6), 783 (2003).
18. S. H. Chan, K. A. Khor, and Z. T. Xia, *J. Power Sources*, **93**, 130 (2001).
19. S. G. Neophytides, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4603 (1999).