

## 용융탄산염형 연료전지에서 과전압에 미치는 전극두께의 영향

이충곤\* · 이성윤 · 류보현<sup>†</sup> · 김도형<sup>††</sup> · 임희천<sup>††</sup>

한밭대학교 화학공학과, <sup>†</sup>두산중공업 기술연구원, <sup>††</sup>한국전력공사 전력연구원

(2009년 8월 28일 접수: 2009년 12월 3일 채택)

## Effect of Anode Thickness on the Overpotential in a Molten Carbonate Fuel Cell

Choong-Gon Lee\*, Sung-Yoon Lee, Bo-Hyun Ryu<sup>†</sup>, Do-Hyung Kim<sup>††</sup>, and Hee-Chun Lim<sup>††</sup>

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon, Korea

<sup>†</sup>R&D Institute, Doosan Heavy Industry, Daejeon, Korea

<sup>††</sup>Korea Electric Power Research Institute, Daejeon, Korea

(Received August 28, 2009 : Accepted December 3, 2009)

### 초 록

본 연구에서는 용융탄산염형 연료전지의 연료극 전극두께가 과전압에 미치는 영향을 100 cm<sup>2</sup>급 단위전지를 사용하여 검토하였다. 용융탄산염형 연료전지에서의 수소 산화속도는 충분히 빨라 전극면적이 성능에 크게 영향을 미치지 않을 수 있어, 본 연구에서는 전극의 기하학적 면적의 크기가 과전압에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 평가는 정상분극법과 비활성가스 계단형 첨가법 (ISA)와 반응물 첨가법 (RA)를 사용하여 연료극 두께 0.77 mm와 0.36 mm에 대해 수행하였다. 평가결과 두 전지에서 연료극 과전압이 거의 동일하게 관찰되어 연료극 두께에 의한 과전압의 차이는 발생하지 않았다.

**Abstract :** This work investigated the effect of anode thickness on the anodic overpotential with 100 cm<sup>2</sup> class MCFC single cells. The hydrogen oxidation rate in the molten carbonate is sufficiently high, which may lead to weak relation of overpotential with anode geometrical area. The relation of anode surface area and overpotential was analysed in terms of anode thickness in this work. Steady state polarization, inert gas step addition (ISA), and reactant gas addition (RA) methods were employed to the two cells with 0.77 mm and 0.36 mm thickness of anode. The result represented that the anodic overpotential at the cells were identical. It implied that the anodic overpotential was independent on the electrode thickness within the tested range.

**Keywords :** Molten carbonate fuel cell, Anode thickness, Overpotential, Inert gas step addition, Reactant gas addition

### 1. 서 론

용융탄산염형 연료전지(MCFC)는 전해질로서 약 650°C 고온의 용융탄산염을 사용하므로, 수소 산화반응의 교환

전류밀도가 약 100 mA/cm<sup>2</sup> 정도이고,<sup>1,2)</sup> 산소환원반응의 경우는 약 30 mA/cm<sup>2</sup> 정도로서<sup>3,4)</sup> 수용액 전해질의 산소환원반응속도에 비해 약 10<sup>7</sup>배 정도 빠르다고 할 수 있다.<sup>5)</sup> 이러한 빠른 전극반응 특성으로 저온형 연료전지가 가지는 일산화탄소 피독현상이 발생하지 않고, 오히려 일산화탄소를 연료로 사용하는 특성을 가지게 된다. 또한

\*E-mail: leecg@hanbat.ac.kr

빠른 전극반응은 산화·환원반응에 귀금속 촉매의 사용을 필요치 않기 때문에 전극재료로서는 니켈계 합금이 주로 사용된다. 그리고 용융탄산염은 작동시 액체상태로 유지되기 때문에 전해질을 다공질 세라믹인 매트릭스에 함침시키게 되고, 두 전극사이에 위치한 매트릭스는 전해질로 밀봉되어 있어 전극간의 가스의 누설을 막아주게 되며, 또한 전지 내부와 전지 바깥부분의 가스 밀봉역할도 수행하게 된다. 따라서 가스밀봉을 액체전해질이 자연스럽게 수행하게 되고 이러한 특성으로 대면적 전지의 제작이 용이하게 되는 장점을 가지고 있다. 따라서 MCFC는 대형발전시스템으로서 주로 개발되어 사용되고 있다.

저자들은 MCFC의 성능특성을 이해하고자 전지에서의 전극반응특성을 해석해 오고 있다. 전지에서의 반응해석법으로서 기존의 정상분극법 (Steady state polarization), 교류임피던스법 (AC Impedance) 및 전류차단법 (Current Interruption)이 있으나 이 방법들은 각 전극에서의 과전압을 해석하는데 한계를 가지고 있어 보다 안정하게 전극반응을 해석할 수 있는 방법으로서 비활성가스 계단형 첨가법 (Inert gas step addition, ISA)과<sup>6)</sup> 반응물 첨가법 (Reactant gas addition, RA)을<sup>7)</sup> 고안하였다. ISA법은 전극에 비활성가스를 계단형으로 첨가하여 반응물의 유량 변화 및 분압변화를 유발하여 반응특성을 해석하며, 반응물 첨가법은 전극반응이 다성분계 반응시스템으로서 이 중의 한 성분을 계단형으로 첨가하여 그 성분이 유발하는 과전압의 정도를 해석할 수 있는 방법이다.

연료극은 수소분위기에서 금속전극이 탄산염 전해질과 높은 접촉각을 가져 전극표면이 잘 젖지 않아 공기극에 비해 상대적으로 건조한 상태에 있다고 할 수 있다.<sup>8)</sup> 또한 연료극의 과전압이 탄산염의 함침량에 매우 약하게 의존하는 것은<sup>9)</sup> 연료극 내의 탄산염 함침량에 따른 활성표면적의 변화가 연료극 과전압에 영향을 매우 약하게 미치는 것으로 해석할 수 있으며, 이것은 수소산화의 빠른 반응특성에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 이유로 연료극은 액체 전해질을 저장하는 저장고 역할도 수행하게 된다.<sup>8)</sup> 따라서 연료극의 활성표면적이 전극반응 및 성능에 크게 영향을 미치지 않을 수 있다는 가정이 가능하여, 본 연구에서는 연료극의 두께를 변화시킨 경우의 반응특성 및 성능을 100 cm<sup>2</sup>급 단위전지에 대해 ISA 및 RA법을 사용하여 검토하였다.

## 2. 실험 및 방법

본 연구에서는 한전 전력연구원에서 제공받은 약 100 cm<sup>2</sup> 급의 MCFC 단위전지를 사용하였다. 주요 구성요소의 자료는 아래 Table 1과 같다. Cell I은 연료극의 두께가 0.77 mm였으며, Cell II의 경우는 0.36 mm로서 Cell I에 비해 절반정도 두께의 연료극을 사용하였다.

전지 운전온도는 650°C였으며 대기압에서 운전하였다. 통상의 MCFC 단위전지 운전에서 연료극 가스는 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O를 69 : 17 : 14 mol%로 공급하였고, 공기극 가스는 Air와 CO<sub>2</sub>를 70 : 30 mol%로 공급 했다. 가스는 MFC를 통해 유량을 조절하여 공급하였으며, H<sub>2</sub>O는 Bubbler 가습기를 통하여 공급하였다. 기타 전지 운전에 관한 내용은 참고문헌[6]에 기술되어 있다.

전지의 과전압 측정을 위해 정상분극법(Steady state polarization, SSP), 비활성 가스 계단형 첨가법(Inert gas step addition, ISA), 반응물 가스 첨가법(Reactant gas addition, RA)을 사용하였다. 정상분극법은 개회로상태일 때의 전압을 측정하고 일정 시간이 지난 후 전류부하기를 사용하여 전류가 50, 100, 150 mA/cm<sup>2</sup> 일 때의 전압을 측정하였다. 비활성 가스 계단형 첨가법은 150 mA/cm<sup>2</sup> 일때 Fig. 1의 inlet port에 질소를 0.1~1 L min<sup>-1</sup>의 범위에서 Mass Flow Controller(MFC)를 사용하여 계단형으로 anode 와 cathode에 첨가하였다. 비활성 가스는 전지로부터 수 미터 앞의 가스공급선에 첨가 되어 도입구와 전지 사이의 공간이 전지 내부의 가스유로 체적보다 크게 유

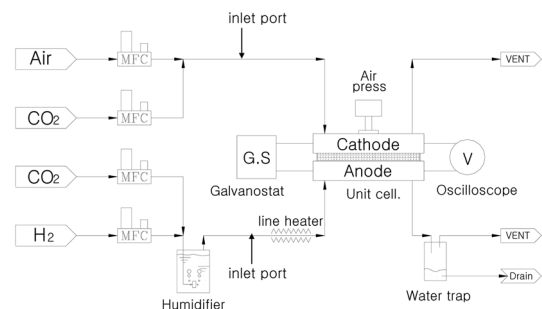


Fig. 1. Schematic drawing of cell operation apparatus.

Table 1. MCFC unit cell components

Cell I					Cell II				
	Material	Thickness (mm)	Area (cm <sup>2</sup> )	Avg. Pore size (μm)		Material	Thickness (mm)	Area (cm <sup>2</sup> )	Avg. Pore size (μm)
Anode	Ni-Cr	0.77	100	4.0		Ni-Cr	0.36	121	4.0
Cathode	In situ oxidized NiO	0.72	121	9.0		In-situ oxidized NiO	0.73	100	9.0
Matrix	LiAlO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fiber	1.32	169	0.25		LiAlO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fiber	1.00	169	0.25
Electrolyte	Li/K = 70/30 mol%	-	-			Li/K = 70/30 mol%	-	-	

지도록 하였다. 반응물 가스 첨가법은 Fig 1의 inlet port에 anode에는  $H_2$ ,  $CO_2$ 를  $0.1\sim 0.6\text{ L min}^{-1}$ 의 범위에서 MFC를 사용하여 계단형으로 첨가하였다. 가스 첨가와 동시에 전압 거동을 오실로스코프를 사용하여 측정하였다. 기타 ISA 및 RA법에 관한 보다 상세한 내용은 참고문헌 [6, 7]에 기술되어 있다. 이 측정들은 단위전지 운전시작 후 약 100시간 후에 진행되었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 두 단위전지에서의 정상분극 결과를 나타내고 있다. 정상분극은 충분한 시간을 가지고 전류를 인가하는 방식으로 정상상태에서의 전류-전압거동을 측정하는 방식이다. 인가 전류가 0인 개회로상태에서는 열역학적 상관관계에 의해 결정되는 개회로전압( $E_{OCV}$ )이 측정된다.

$$E_{OCV} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{pH_2 \cdot pO_2^{1/2} \cdot pCO_{2,an}}{pCO_{2,an} \cdot pH_2O} \right) \quad (1)$$

식 (1)에서 알 수 있듯이  $E_{OCV}$ 는 온도와 가스분압에만 의존하는 것을 알 수 있다. 동일온도, 동일가스 분압에 대해서는 동일한  $E_{OCV}$  값이 얻어져야 한다. 본 연구의 공기극 및 연료극 가스 분압으로 부터는 1.073 V의  $E_{OCV}$ 가 열역학적 값이 된다.<sup>10)</sup> 그러나 Fig. 2의 두 전지에서의  $E_{OCV}$  값은 약간 다른 값을 나타내는 것을 알 수 있다. Cell I의 경우는 상대적으로 이론값에 가까운 반면에 Cell II의 경우는 약간 낮은 값을 보이는데, 경험적으로  $E_{OCV}$  값이 전지에 따라 약간씩의 편차를 보이는 것으로부터 가스분압의 조절 오차 등으로 발생한 것으로 생각된다.

전류 인가시에는 전압손실과 전극반응에 의한 과전압

의 발생으로 전압이  $E_{OCV}$ 보다 낮은 값을 가지게 된다. MCFC의 경우에는 전압손실로는 재료의 전기적 저항으로 발생하는 오hm손실(Ohmic loss,  $iR$ )이 있으며, 연료극( $a_n$ )과 공기극( $c_a$ )에서의 전극반응에 동반하여 발생하는 과전압이 존재한다. 따라서 출력전압( $V$ )은 다음과 같은 상관관계를 갖게 된다.

$$V = E_{OCV} - \eta_{tot} \quad (2)$$

여기서  $\eta_{tot} = \eta_{IR} + \eta_{an} + \eta_{ca}$ 이다. Fig. 2의 두 전지에서  $E_{OCV}$ 와 15 A에서의 전압의 차이로 구한 총 전압손실( $\eta_{tot}$ )은 Cell I이 274 mV이고 Cell II가 271 mV로서 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

그러나 이 정상분극 결과는 식(2)에 나타나 있듯이 총 전압손실만을 나타내기 때문에 내부저항에 의한 오hm손실, 연료극 및 공기극의 과전압의 정도를 파악할 수는 없다. 따라서 본 연구에서는 연료극 두께변화에 따른 과전압의 영향을 검토하고자 ISA법과 RA법을 사용하여 연구를 수행하였다.

Fig. 3의 (a)와 (b)는 각각 Cell I과 Cell II에서의 ISA

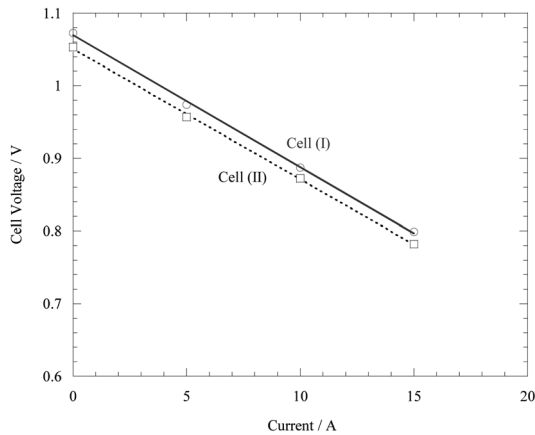


Fig. 2. Steady state polarization behaviors of Cell I and Cell II at  $u_f = 0.6$  (at 15 A),  $u_{ox} = 0.4$  (at 15 A), 923 K, 1 atm.

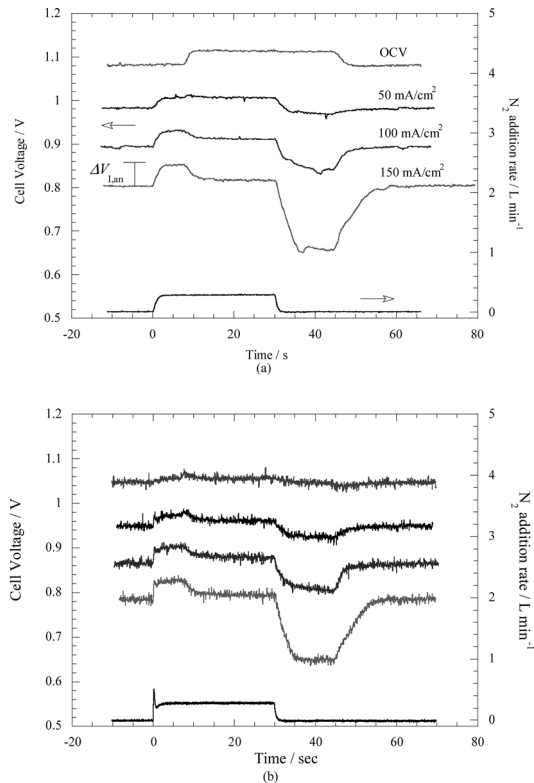


Fig. 3. ISA results of Cell I (a) from ref. [10] and Cell II (b) by adding  $0.3\text{ L min}^{-1}\text{ N}_2$  to the anode at  $u_f = 0.6$  (at 15 A),  $u_{ox} = 0.4$  (at 15 A), 923 K, 1 atm.

측정결과를 나타내고 있다. Cell I의 경우에는 그림 아래의 계단형 질소첨가에 대해 개회로전압, 5 A, 10 A, 15 A에서의 유량변화에 따른 전압변화를 나타내고 있다. 질소첨가에 대해 명확히  $E_{OCV}$ 의 변화가 첨가된 질소가 전지에 도착하는 시간동안 지연된 후 나타나고 있다.  $E_{OCV}$ 는 식(1)과 같이 가스분압의 함수이기 때문에 첨가된 질소가 연료극 가스인  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ 의 분압을 같은 비율로 감소시켜  $E_{OCV}$ 를 증가시키게 된다. 그러나 분극시에는 유량변화가 과전압의 변화를 유발시켜 질소첨가와 동시에 전압변화가 발생하며 이에 대한 상관관계로서 다음과 같은 식이 제안되어 있다.<sup>6)</sup>

$$\eta_{an} = q_{an}u^{0.5} \quad (3)$$

여기서  $\eta_{an}$ 는 연료극 과전압,  $q_{an}$ 는 비례상수이며,  $u$ 는 연료극 이용율이다. 특히 상수  $q_{an}$ 는 과전압과 가스유량의 함수인 이용율의 0.5제곱에 대한 기울기를 나타내며, 이용율 100%에서의 연료극 과전압을 의미하므로 이 기울기를 구함으로써 연료극의 과전압을 구할 수 있다.

Fig. 3 (a)의  $\Delta V_{Lan}$ 는 유량변화에 의한 과전압 변화량을 나타낸 것으로서 질소첨가 전과 후의 과전압 변화와 같으며, 식 (3)의 관계를 사용하면 식 (4)와 같이 상수  $m$ 을 사용하여 유량증가에 의해 감소된 이용율과 상관관계를 세울 수 있다.

$$\Delta V_{Lan} = \eta_{an,1} - \eta_{an,2} = q_{an}u_1^{0.5} - q_{an}u_2^{0.5} = m - q_{an}u_2^{0.5} \quad (4)$$

질소 첨가 중지 후에 나타나는 전압감소 피크는 첨가된 질소에 의해 반응물의 유량감소가 발생하여 과전압이 증가함에 따라 나타나는 현상이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 Cell I과 Cell II의 질소첨가에 따른 전압변화의 거동은 그다지 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다. 단, Cell II의 경우에 개회로상태에서 질소첨가에 따라 Cell I과 같은 명확한  $E_{OCV}$ 의 변화를 보이지 않는 점에 대해서는 분극시의 전압변화와 유사한 거동을 보이는 것으로부터 전지 내부에서 어떤 이유로 전류가 발생하여 전극 표면에 수직으로 농도구배가 발생하기 때문으로 추정된다. 그러나 식 (4)의 관계는 Fig. 3 (b)의 Cell II에 대해서도 적용할 수 있으며, 이 관계로부터  $q_{an}$  값을 구하여 연료극에 존재하는 과전압을 측정할 수 있게 된다.

Fig. 4는 식 (4)의 관계를 첨가되는 질소의 유량을 0.1~1.0 L min<sup>-1</sup>로 변화시켜가며 반응물의 이용율을 감소시켜가며 측정한  $\Delta V_{Lan}$ 와 감소된 이용율의 0.5 제곱을 나타낸 그림이다. 두 전지에서 모두 선형의 상관관계가 성립함을 알 수 있고, 이 직선의 기울기로부터 구한  $q_{an}$  값은 Cell I에서는 159 mV였으며 Cell II의 경우는 160 mV로서 두 전지에서 유사한 값을 얻었다. 이 결과는 두 전지의 연료극에서 발생하는 과전압이 거의 동일함을 나타내는 것으로서, 전극의 두께를 약 절반으로 줄였음

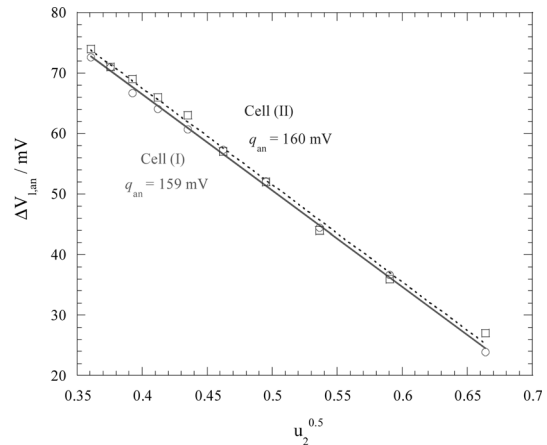


Fig. 4. Plot of Eq. (4) with  $\Delta V_{Lan}$  obtained from Fig. 3.

에도 불구하고 연료극에서 발생하는 과전압에는 차이가 없다는 것을 알 수 있었다. 그리고 연료극의 수소산화속도가 충분히 빠르게 진행되어 전극의 삼상계면인 전극활성면적에 과전압이 크게 의존하지 않는 것을 나타낸다고 할 수 있다. 이 거동은 또한 기존의 연구결과인<sup>9)</sup> 연료극의 과전압이 전해질 함침량에 크게 의존하지 않는다는 사실과 연관성을 가지는 것으로서 전해질 함침량의 변화에 따른 전극 활성표면적의 변화가 과전압에 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 나타낸다고 생각된다. 또한 최근의 연료극의 기하학적 면적을 100 cm<sup>2</sup>에서 절반으로 줄인 연료극의 경우에도 연료극의 과전압이 100 cm<sup>2</sup>에 비해 약 40% 증가한 것이 관찰되어<sup>11)</sup> 연료극의 과전압이 기하학적 전극면적에 크게 영향 받지 않음을 나타내는 결과와 상통하는 것으로 생각된다.

ISA는 연료극이나 공기극의 전체 반응물 유량을 변화시켜 과전압의 변화를 해석하는 방법으로서 첨가된 질소에 의해 동일한 조성을 유지하면서 유량만 변화되는 특성을 가지고 있다. 그러나 MCFC의 연료극은  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ 의 다성분계 반응시스템이고, 공기극은  $O_2$ 와  $CO_2$ 의 반응계이다. 각 반응물은 탄산염 전해질에의 용해도가 다르고 또한 반응종의 탄산염 내에서의 확산계수도 달라 각 성분의 물질전달 저항에 의한 과전압이 존재하게 된다. 이미 발표된 바로는 연료극의 경우는 반응물 조성이  $H_2:CO_2:H_2O=0.69:0.17:0.14$  atm으로 상대적으로 소량이 공급된  $H_2O$ 와  $CO_2$ 의 물질전달 저항에 의한 과전압이 연료극 과전압의 대부분을 차지하는 것으로 밝혀져 있다<sup>[7]</sup>. 이에 비해 공기극 과전압은  $CO_2$ 에 비해 용해도가 약 1/10정도인  $O_2$ 의 물질전달이 율속과정임이 제안되어 있다.<sup>12)</sup> 본 연구에서는 연료극 과전압을 유발하는 요인의 해석의 한 방법으로 반응물 첨가법 (RA)를 사용하여  $H_2$ 와  $CO_2$ 에 의한 과전압 정도를 해석하여 보았다.

Fig. 5(a)와 (b)는 Cell II에서 연료극에 대해 각각  $H_2$ 와  $CO_2$ 의 계단형 첨가에 의한 개회로상태와 15 A 상태에서 전압변화를 나타내고 있다. 개회로상태에서  $H_2$ 의 첨가에 의해 식 (1)에서와 같이  $H_2$  분압의 증가에 의해  $E_{OCV}$ 가 증가하게 되고, 15 A에서는  $H_2$ 에 의한 물질전달 저항이  $H_2$ 의 공급증가에 의해 감소하게 되고 과전압의 감소로 인해 전압이 상승하게 된다. 이산화탄소를 첨가한 Fig. 5 (b)의 경우에는  $CO_2$  도입에 의해 높아진  $CO_2$  분압으로  $E_{OCV}$ 가 감소하며, 15 A 조건에서는 ISA법에서와 같이  $CO_2$  도입에 의해 반응물의 유량변화가 순간적으로 발생해 두 개의 전압파형이 관찰되며, 두 전압파의 중간 영역에서는  $CO_2$ 의 분압변화에 의한 과전압의 변화를 나타내고 있다. 따라서  $H_2$ 와  $CO_2$  첨가의 두 경우 모두 그림과 같이  $E_A$ 와  $V_{pA}$ 를 구할 수 있다. 개회로상태에서의 전압변화를  $E_A (=E_{OCV2} - E_{OCV1})$ 라고 하고, 15 A에서의 전압변화를  $\Delta V_{pA} (=V_2 - V_1)$ 라고 하면 이 두 전압변화의 차이인  $\Delta V_A$ 는 반응물의 첨가에 의해 변화된 과전압을 나타내게 된다. 여기서 하첨자 1과 2는 각각 첨가전과 후를

그리고 A는 반응물을 나타낸다.

$$\Delta V_A = \Delta V_{pA} - \Delta E_A \quad (5)$$

만일  $\Delta V_A > 0$  이면  $H_2$ 나  $CO_2$ 의 첨가에 의해 물질전달 저항이 감소하여 과전압이 줄어들을 나타내고, 반대로  $\Delta V_A < 0$ 이면 첨가에 의해 저항이 증가하여 과전압이 상승하는 것을 나타낸다.<sup>7)</sup>

Fig. 6은  $H_2$ 와  $CO_2$ 에 대한 각각의  $\Delta V_{H_2}$ 와  $\Delta V_{CO_2}$ 값을 나타내고 있다. 두 경우 모두 양의 값을 나타내는 것으로부터 연료극에 두 성분의 물질전달 저항에 의한 과전압이 존재함을 나타내고 있으며 두 경우 모두 첨가량의 증가에 의해 과전압의 감소가 증대되어 V 값이 증가함을 알 수 있다. Cell I에 대해서  $\Delta V_{H_2}$ 가  $\Delta V_{CO_2}$ 에 비해 적게 나타난 것으로부터  $CO_2$ 의 공급부족에 의한 과전압에 비해  $H_2$ 의 공급부족이 훨씬 적은 것을 알 수 있다. 이것은 앞서서도 언급한 바와 같이 연료극에 공급되는  $CO_2$ 량이

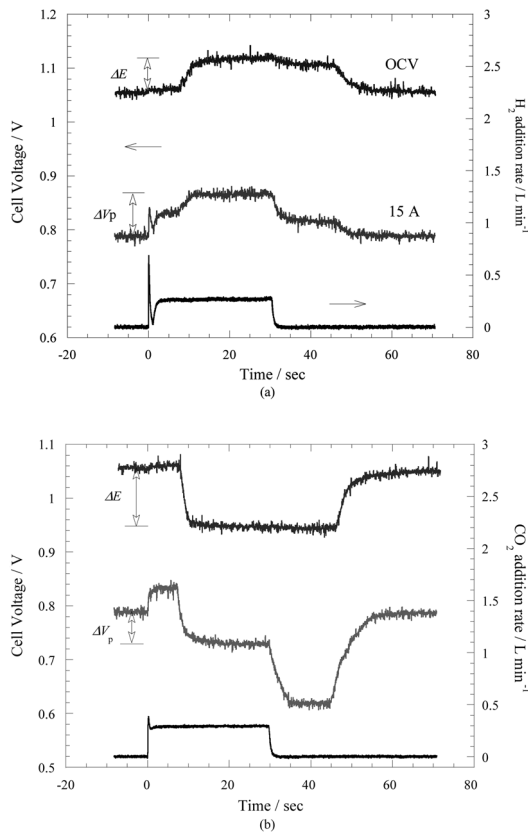


Fig. 5. RA results of Cell II by adding  $0.3 \text{ L min}^{-1} H_2$  (a) and  $0.3 \text{ L min}^{-1} CO_2$  (b) to the anode at  $u_t = 0.6$  (at 15 A),  $u_{ox} = 0.4$  (at 15 A), 923 K, 1 atm.

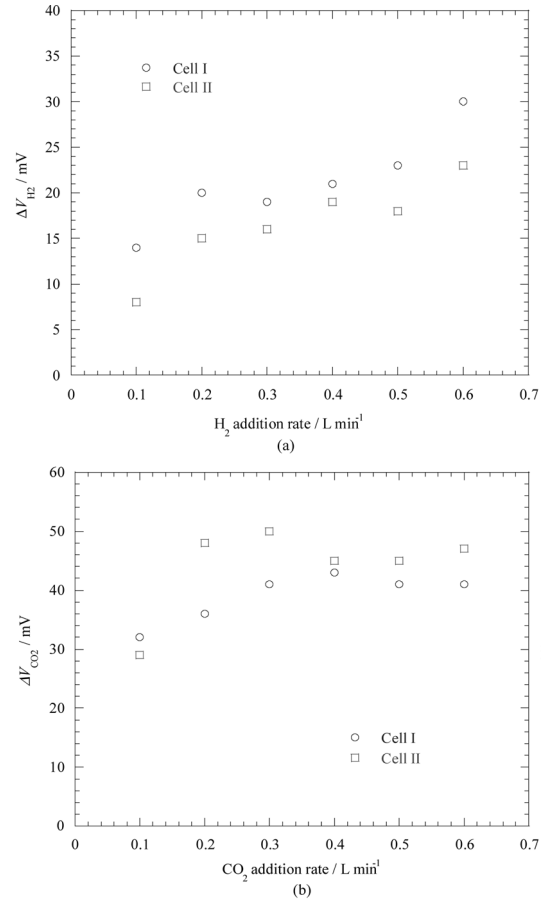


Fig. 6. Plot of Eq. (5) by using  $\Delta V_{H_2}$  (a) and  $\Delta V_{CO_2}$  (b) obtained from Fig. 5.

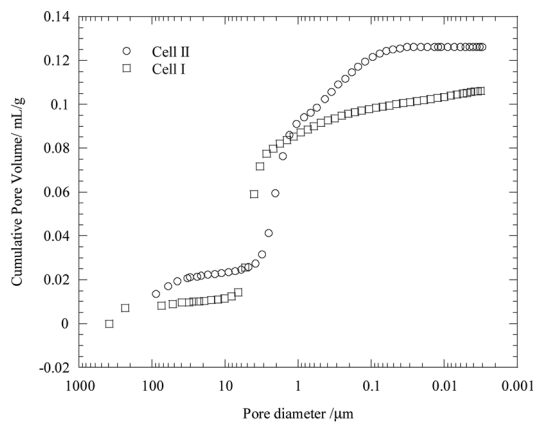


Fig. 7. Hg- Porosimetry results of Cell I and Cell II anodes after operation.

H<sub>2</sub>에 비해 훨씬 적기 때문으로 생각된다. 이에 비해 Cell II에서는 H<sub>2</sub>에 의한 과전압이 감소하고 오히려 CO<sub>2</sub>에 의한 과전압이 증가함을 알 수 있다. 이것은 얇은 두께의 전극의 경우가 H<sub>2</sub>의 확산에 의한 과전압이 상대적으로 두꺼운 전극에 비해 작게 발생하는 것을 의미하며, 반대로 CO<sub>2</sub>의 경우에는 두꺼운 전극에 비해 더 큰 정도의 물질전달 저항이 얇은 전극에 존재함을 나타낸다.

이러한 거동은 전극의 기공구조에 상관성을 가질 것으로 예상되어 수은을 사용하여 기공구조를 측정하여 보았다. Fig. 7은 사용한 연료극에 대해 Hg-Porosimetry (Micromeritics Autopore III) 측정결과를 나타내고 있다. 사용후 연료극은 증류수에 약 3시간 끓여 탄산염을 제거하였다. Cell II의 Macro pore의 평균크기가 약 2 μm로서 Cell I의 Macro pore의 평균크기인 약 3 μm에 비해 작아, Cell II의 평균 기공크기가 Cell I에 비해 작은 것을 알 수 있었다. 따라서 기공크기가 상대적으로 작은 Cell II에서 주로 CO<sub>2</sub>의 확산저항이 증가함에 따라 과전압이 증가한 것으로 생각되며, H<sub>2</sub>의 경우에는 전극내로의 투과 깊이가 Cell I에 비해 상대적으로 짧아 저항이 감소한 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

연료극의 전극두께를 0.77 mm와 0.36 mm으로 한 두 종류의 100 cm<sup>2</sup> 급 MCFC 단위전지를 사용하여 연료극의 과전압을 비활성 계단형 첨가법 (ISA)과 반응물 첨가법 (RA)을 사용하여 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 연료극 두께를 0.36 mm로 줄인 경우에도 0.77 mm와 연료극 과전압의 차이가 없는 것이 관찰되었다. 이것은 MCFC의 연료극이 충분히 빠른 반응속도를 가지고 있어 0.36 mm두께의 전극에서도 전극-전해질-반

응기체의 삼상 전극 활성면적이 0.77 mm 전극에 비해 과전압의 증가를 유발시킬 정도로 작지 않음을 나타내는 것으로 생각된다.

둘째, 그러나 0.36 mm 두께의 연료극의 경우 0.77 mm에 비해 평균 기공크기가 작아 이에 의해 CO<sub>2</sub>의 확산에 기인하는 과전압이 더 크게 발생한 것으로 생각된다. 이에 비해 H<sub>2</sub>의 확산에 의한 과전압이 0.36 mm의 두께의 연료극에서 더 작게 발생하여 수소의 확산이 더 용이하게 이루어진 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. P.G.P. Ang and A.F. Sammells, 'Influence of Electrolyte Composition on Electrode Kinetics in the Molten Carbonate Fuel Cell' *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1287 (1980).
2. T. Nishina, M. Takahashi, and I. Uchida, 'Gas Electrode Reactions in Molten Carbonate Media, IV. Electrode Kinetics and Mechanism of Hydrogen Oxidation in (Li+K)CO<sub>3</sub> Eutectic' *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1112 (1990).
3. I. Uchida, T. Nishina, Y. Mugikura, and K. Itaya, 'Gas Electrode Reactions in Molten Carbonate Media, I. Exchange Current Density of Oxygen Reduction in (Li+K)CO<sub>3</sub> Eutectic at 650°C' *J. Electroanal. Chem.*, **206**, 229 (1986).
4. S.-H. Lu and J. R. Selman, 'Electrode kinetics of oxygen reduction on gold in molten carbonate' *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 257 (1992).
5. K. Kinoshita, 'Electrochemical oxygen technology', Electrochemical Society Series, Wiley-interscience publication, p.36 (1992).
6. C.-G. Lee, B.-S. Kang, H.-K. Seo, and H.-C. Lim, 'Effect of gas-phase transport in molten carbonate fuel cell' *J. Electroanal. Chem.*, **540**, 169 (2003).
7. C.-G. Lee, and H.-C. Lim, 'Experimental Investigation of Electrode Reaction Characteristics with Reactant Gas Addition Measurement in a Molten Carbonate Fuel Cell' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A219 (2005).
8. C. Y. Yuh and J. R. Selman, 'Polarization of the Molten Carbonate Fuel Cell Anode and Cathode' *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2062 (1984).
9. L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, 'Fuel Cell Systems', Plenum Press, p.375 (1993).
10. C.-G. Lee, D.-H. Kim, and H.-C. Lim, 'Electrode Reaction Characteristics under Pressurized Conditions in a Molten Carbonate Fuel Cell' *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B396 (2007).
11. C.-G. Lee, S.-Y. Lee, J.-Y. Hwang, M. Oh, D.-H. Kim, and H.-C. Lim, 'Effect of Anode Area on the Cell Performance in a Molten Carbonate Fuel Cell' *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A138 (2008).
12. T. Nishina, I. Uchida, and J. R. Selman, 'Gas Electrode Reaction in Molten Carbonate Media, V. Electrochemical Analysis of the Oxygen Reduction Mechanism at a Fully Immersed Gold Electrode' *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1191 (1994).