

전기 화학 반응을 포함한 3차원 열·유동 해석을 이용한 용융탄산염 연료전지의 성능예측

조 황 목^{*1}, 이 경 원^{*2}, 최 도 형^{*3}

Prediction of MCFC Performance Using Three Dimensional Heat and Fluid Flow Analysis with Electrochemical Reaction

H. M. Cho, K. W. Lee and D. H. Choi

An analysis procedure for the MCFC channel flow has been developed to predict the fuel cell performance. As for the electrochemical reaction, among several chemical reaction models, one that fits the data best is adopted after a comprehensive comparative study. The Navier-Stokes, energy, and species equations are solved to obtain the velocity, temperature and concentration fields for a specified average current density. The procedure is iterative as the local current density, or the reaction rate, is allowed to vary with the gas composition. A series of calculations are then carried out to examine the effects of gas flow rate, gas composition, gas usage rate, inlet gas temperature, and average current density on the fuel cell performance. The fuel cell characteristics, such as the temperature, current density distributions, and the concentration fields, for various operating conditions are presented and discussed.

Key Words: 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell), 화학반응(chemical reaction), 3차원 열/유동 해석(three dimensional heat and fluid flow analysis)

1. 서 론

연료전지는 연료의 화학 에너지를 전기 화학 반응에 의해 직접적으로 전기 에너지로 변환하는 장치이다. 연료전지는 효율면에서 Carnot Cycle 제한을 받지 않아 효율이 높고 구동 장치가 없어 소음이 거의 없으며 모듈화에 의한 다양한 용량으로 건설과 증설이 용이하고 공해가 없어 차세대 에너지원으로 각광받고 있다.

용융 탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell : MCFC)의 경우 작동온도가 650°C인 고온형 연료전

지로 고온에서의 빠른 전기 화학 반응으로 백금과 같은 전극 재료 대신에 니켈과 같은 저가 재료의 사용을 가능케 한다.

J. H. Koh et al.은 stack model을 사용하여 MCFC의 작동온도, cell 반응면의 넓이 및 stack수 등의 변화에 따라 연료전지 성능을 연구했다[1,2]. 하지만 이 방법은 국부 전류밀도가 평균 전류밀도와 같다는 가정하에 이루어졌고 전극 표면에서의 화학 반응을 정확히 모사하지 못했다. Hirata et al.은 용융탄산염 연료전지 내부 채널높이에 따른 가스의 유동과 확산에 대한 영향을 연구하였다[3].

본 연구에서는 Cathode와 Anode에서의 각 가스 조성에 의하여 결정되는 반응속도(차수)를 포함하여 전극표면에서 국부적인 가스 조성 변화를 고려하여 전지 성능 해석을 모사하고자 한다.

*1 비회원, 삼성전자

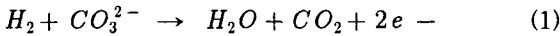
*2 학생회원, KAIST 기계공학과

*3 종신회원, KAIST 기계공학과

2. 해석방법

2.1 용융탄산염 연료전지 작동원리

Anode에서 수소(연료)와 전해질의 탄산염이 반응하여 이산화탄소와 물과 전자를 연속적으로 생성하며 이때 전해질의 탄산염이 감소한다.



Cathode에서는 산소와 이산화탄소가 반응하여 Anode에서 생성된 전자를 받아들여 탄산염을 생산하며 Anode의 반응에 의해 감소하는 전해질의 탄산염을 보충한다.

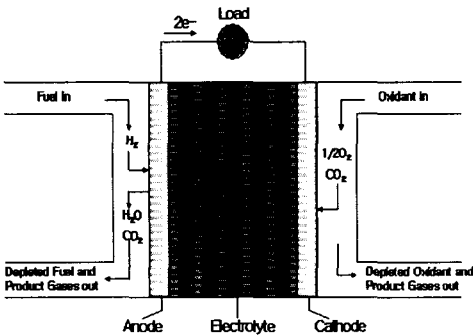
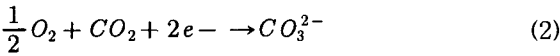


Fig.1 Schematics of an individual fuel cell

2.2 지배방정식

본 연구는 상용코드인 Fluent를 사용하여 단위전지내의 열 유동해석을 수행하였다. 지배방정식은 아래와 같다.

질량보존 방정식 :

$$\nabla \cdot \rho u = 0 \quad (3)$$

화학종 수송방정식 :

$$\nabla \cdot \rho u m_j = \nabla \cdot (\rho D \nabla m_j) + S_j \quad (4)$$

운동량 방정식 :

$$\nabla \cdot (\rho u u) = \nabla \cdot (\mu \nabla u) - \nabla P \quad (5)$$

에너지 방정식 :

$$\nabla \cdot \rho u C_p T = \nabla \cdot (k \nabla T) + \sum Q \quad (6)$$

여기서 m_j 는 화학종 j 의 질량 분율이며 S_j 는 화학종 j 의 화학반응에 의한 단위 부피당 질량 생성(소멸)율이다.

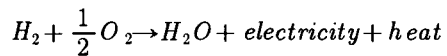
2.3 전기화학반응

Cathode와 Anode의 전극 표면에서 국부 전류밀도는 식(7)과 같이 각 화학종의 분압의 구성된다[4,5,6]. 전지에서 발열량은 전체 전지 반응에 의한 엔탈피 변화에서 electricity power를 뺀 것으로 얻어질 수 있다.

$$i_c \sim P_{O_2}^{0.92} P_{CO_2}^{-0.39} \quad (Cathode) \quad (7)$$

$$i_a \sim P_{H_2}^{0.258} P_{CO_2}^{0.275} P_{H_2O}^{0.178} \quad (Anode)$$

Overall reaction



$$Q_{cell} = \{(-\Delta H) r_{j,cell} - i V_{cell}\} \frac{1}{\delta_{cell}} \quad (8)$$

$$r_{j,cell} = \frac{i}{z_j F}$$

식 (8)의 전지 전압은 equilibrium potential에서 irreversible losses를 뺀 형태로 식(9)와 같이 나타난다.

$$V_{cell} = E_{eq} - i(R_{ohm} + \eta_{Anode} + \eta_{Cathode}) \quad (9)$$

Equilibrium potential과 irreversible loss는 아래 식으로 계산된다.

$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2,a} \sqrt{P_{O_2,c}} P_{CO_2,c}}{P_{H_2O,a} P_{CO_2,a}} \right]$$

$$E^o = 1.2723 - 2.7645 \times 10^{-4} T$$

$$R_{ohm} = 0.5 \times 10^{-4} \exp \left[3016 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{923} \right) \right]$$

$$\eta_{Anode} = 2.27 \times 10^{-9} \exp \left[\frac{6435}{T} \right] P_{H_2}^{-0.42} P_{CO_2}^{-0.17} P_{H_2O}^{-1.0}$$

$$\eta_{Cathode} = 7.505 \times 10^{-10} \exp \left[\frac{9298}{T} \right] P_{O_2}^{-0.43} P_{CO_2}^{-0.09}$$

2.4 계산영역 및 경계조건

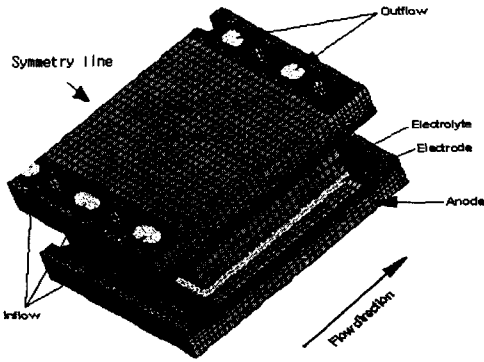


Fig.2 Computational domain

Fig. 2는 단위전지의 계산 격자를 나타낸 그림이다. 전극과 각 혼합가스가 흐르는 채널 그리고 전해질로 이루어진 단위전지의 절반만을 대칭조건을 주어 계산한다. 반응면은 정렬 격자계로 구성하고 입구와 출구의 manifold 부분은 비정렬 격자계로 구성했다.

가스가 흐르는 Cathode와 Anode의 채널은 높이가 1.7mm로 얇은 채널 높이를 유지하기 위해 채널 내부에 Fig. 3과 같이 사다리꼴 지지대가 들어가게 된다. 이 사다리꼴 지지대는 다공성 매질로 처리하였다 [7].

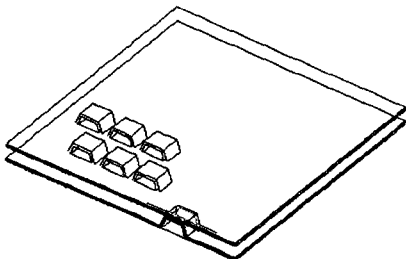


Fig.3 Trapezoidal shape support

Table1. Principal analysis condition

운전조건	Cathode	Anode
입구가스 온도(°C)	550	550
입구가스 유량(kg/s)	4.3649×10^{-4}	6.0891×10^{-5}
입구가스 부피비(%)	15:30:55 ($O_2 : CO_2 : N_2$)	72:18:10 ($H_2 : CO_2 : H_2O$)
이용율(%)	60	
평균전류밀도 (A/m^2)	1500	

3. 계산결과

Fig. 4는 Cathode와 Anode의 전극 표면에서 국부 전류밀도 변화를 3차원으로 나타낸 것이다. Cathode와 Anode의 전류밀도는 보는 것과 같이 같은 형태를 나타내지는 않지만 전체적인 평균 전류밀도 $1500A/m^2$ 으로 결정되어 있으며 국부적으로 Cathode에서는 유동의 전반부에 높은 전류밀도를 보이며 후반부에서 낮은 전류밀도 분포를 나타내고 있다. Anode에서는 유동방향으로 화학종의 변화에 따라 반응면 중앙부에서 높은 전류밀도를 나타내고 있다.

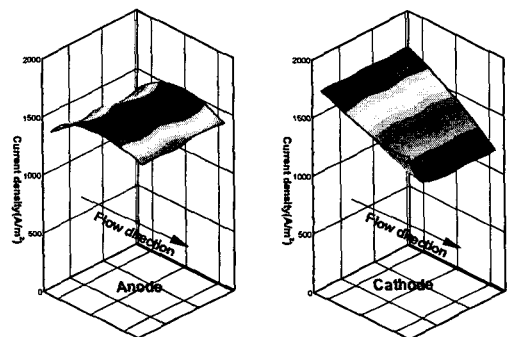


Fig.4 Current density distribution on electrode

Fig. 5는 대칭면에서 유동방향으로 전극 표면에서의 전류밀도를 나타낸 그림이다. 계산결과 모두 평균 전류밀도는 $1500A/m^2$ 로 일정하다.

Fig. 6은 대칭면에서 유동 방향으로 각 화학종의 몰농도 변화를 나타낸 것이다. Anode에서 수소의 몰농도는 유동방향으로 감소하지만, 이산화탄소와 물의

농도는 증가하는 것을 볼 수 있다. Cathode에서는 산소와 이산화탄소의 몰농도가 유동방향으로 감소한다. 전극 표면에서의 국부 전류밀도는 각 화학종의 분압으로 구성되는 현재의 계산방식은 전극 표면에서의 국부반응을 잘 모사하고 있다고 할 수 있다.

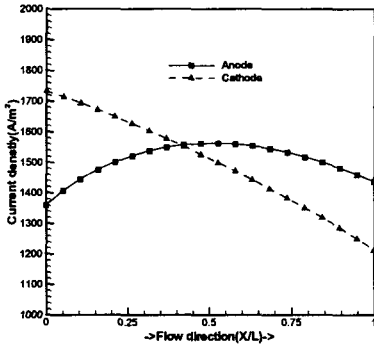
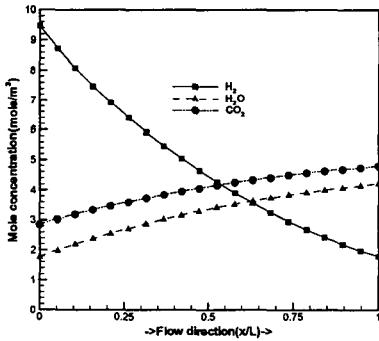
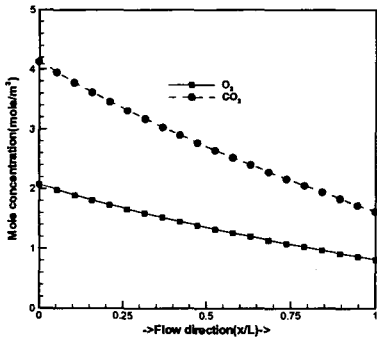


Fig.5 Local current density along flow direction



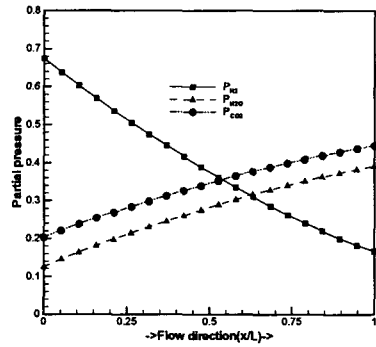
(a) Anode



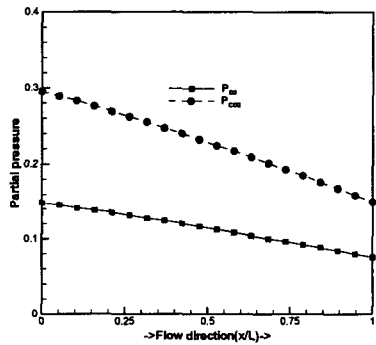
(b) Cathode

Fig.6 Variation of concentration along flow direction

Fig. 7은 대칭면에서 유동방향으로 전극 표면에서 각 화학종의 분압분포를 나타낸 그림이다. 전극 표면에서의 유동방향으로 몰농도와 유사한 형태를 나타내고 있다.



(a) Anode



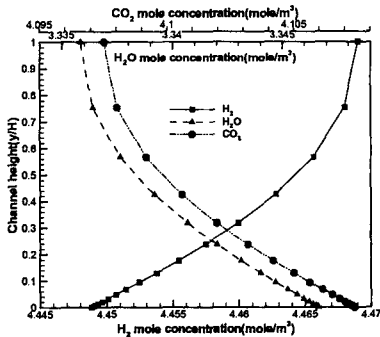
(b) Cathode

Fig.7 Variation of partial pressure along flow direction

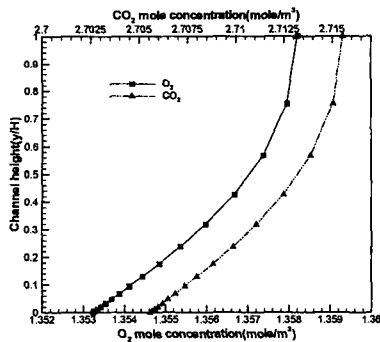
Fig. 8은 대칭면에서 유동방향으로 채널 중간지점에서 높이 방향으로의 각 화학종의 몰농도 변화를 나타낸 것이다. Cathode의 경우 산소와 이산화탄소의 반응으로 탄산염을 생성하고, Anode는 수소와 탄산염의 반응으로 이산화탄소와 물을 생성한다. 화학반응은 전극면위의 얇은 층에서 집중으로 일어난다고 볼 수 있다.

Fig. 9에서는 단위전지의 3차원 온도 분포를 나타낸 것이다. 입구에서는 550°C로 가스가 유입되고 Cathode에서는 발열반응, Anode에서는 흡열반응을 나타내며 Cathode에서의 큰 발열에 의하여 전체적인 전지의 온도는 유동방향으로 상승하는 형태를 띤다. 반응이 존재하지 않은 bypass 영역은 낮은 온도 분포를 나타내고 있다. bypass에서의 가스의 유입은 실

제 반응 속도에도 영향을 미치며 이는 Fig. 4에서 유동 후반부의 bypass 부근에서 가스 유입에 의하여 Cathode에서 반응속도의 증가로 국부 전류밀도가 증가하고 있는 것을 볼 수 있다.



(a) Anode



(b) Cathode

Fig.8 Variation of concentration along flow direction

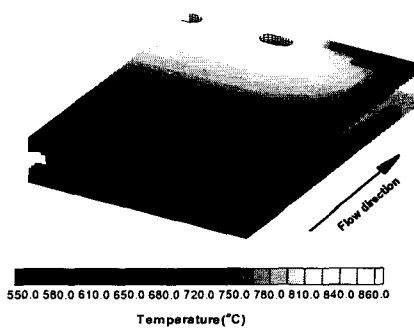
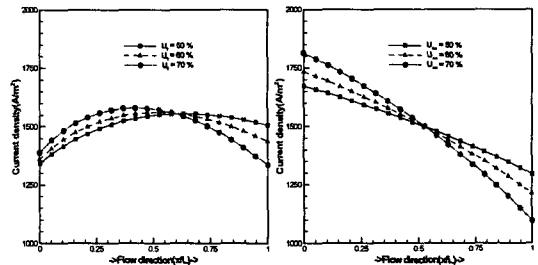


Fig.9 Temperature profile of single cell

지금까지는 Cathode와 Anode의 평균 전류밀도 $1500A/m^2$, 이용률 60%로 고정시켜 단위전지의 성능에 대해 살펴보았다. Cathode와 Anode의 평균 전류밀도는 $1500A/m^2$ 으로 고정시키고, 입구의 가스 유량을 조절하여 이용률 변화에 따른 단위 전지의 특성에 대해서 살펴보았다.

Fig. 10(a)은 Cathode의 이용률은 60%로 고정시키고, Anode의 유량을 조절하여 이용률이 50%, 60%, 70%일 때 대칭면에서 유동 방향으로 전극 표면에서 전류밀도를 나타낸 그림이다. 실제 평균 전류밀도는 $1500A/m^2$ 로 고정되어 있으므로 각 가스의 전체 반응량은 동일하지만 이용률이 높을 수록 유동 전반부에서 반응량이 많아 국부 전류밀도는 유동 전반부에 높게 나타나며, 후반부로 갈 수록 감소폭이 커진다. Fig. 10(b)은 Anode의 이용률은 60%로 고정시키고, Cathode의 유량을 조절하여 이용률이 50%, 60%, 70%일 때 국부 전류밀도를 나타낸 것이다. Anode의 경우와 마찬가지로 이용률이 높을수록 유동 전반부에서 국부 전류밀도는 높게 나타나고 후반부로 갈수록 감소폭이 커진다. Fig. 11은 이용률 변화에 따른 대칭면에서 유동방향으로 전극 표면에서 각 가스의 몰농도 변화를 나타낸 그림이다. Anode의 경우 이용률이 낮아질수록 입구 유량의 증가로 수소는 몰농도가 높게 나타난다. 이산화탄소와 물은 유동방향으로 몰농도가 증가하고, 이용률이 높을수록 상대적으로 몰농도가 높은 것을 볼 수 있다. Cathode의 경우 산소와 이산화탄소는 유동방향으로 감소하고, 이용률이 낮을수록 입구 유량의 증가로 상대적으로 몰농도가 높게 나타난다.



(a) Anode

(b) Cathode

Fig.10 Local current density along flow direction

참고문헌

- [1] J.H. Koh, B.S. Kang and H.C. Lee, "Effect of various stack parameters on temperature rise in molten carbonate fuel cell stack operation", J. Power Sources. Vol.91(2000), pp.161-171.
- [2] J.H. Koh, B.S. Kang and H.C. Lee, "Experimental study on the dynamic characteristics of kW-scale molten carbonate fuel cell system", J. Power Source. Vol.94(2001), pp.51-62
- [3] H. Hirata, T. Nakagami and M. Hori, "Effect of gas channel height on gas flow and gas diffusion in a molten carbonate fuelcell stack", J. Power Sources. Vol.83(1999), pp. 41-49.
- [4] P. G. P. Ang and A. F. Sammells, "Influence of electrode composition on electrode kinetics in the molten carbonate fuel cell", J. Electrochemical Society, Vol.127,(1980),pp. 1287-1294.
- [5] C.Y. Yuh and J.R. Selman "The polarization of molten carbonate fuel cells electrodes; I. Analysis of steady-state polarization data", J. Electrochemical Society Vol.138,(1991), pp. 3642-3648.
- [6] C.Y. Yuh and J.R. Selman "The polarization of molten carbonate fuel cells electrodes; II. Characterization by AC Impedance and response to current interruption", J. Electrochemical Society, Vol.138(1991), pp. 3649-3656.
- [7] 유동렬, "사다리꼴 지지대를 갖는 연료전지 전극판 사이의 3차원 유동해석", 한국과학기술원 석사학위논문(1999)

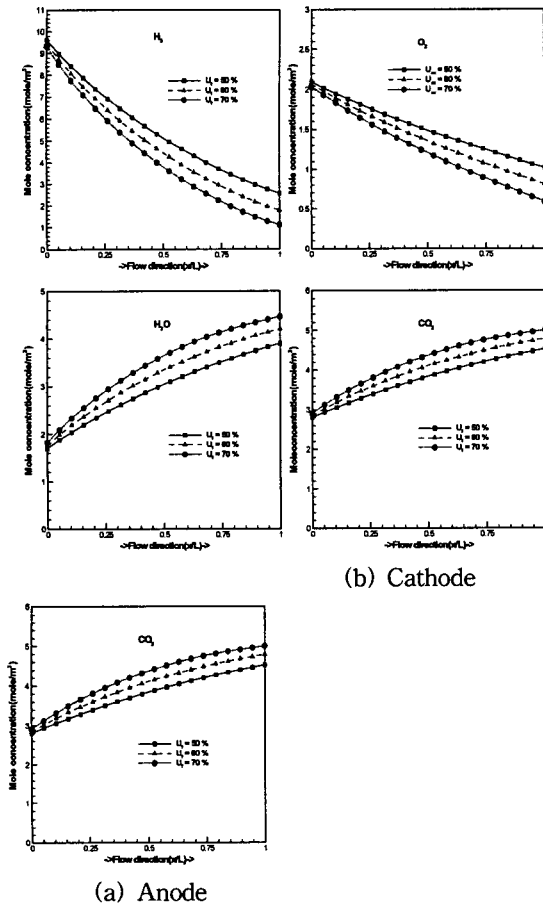


Fig.11 Variation of concentration along flow direction

4. 결론

전극 표면에서 일어나는 전기화학 반응을 모사하여 보다 정확한 화학종 분포 및 반응량 해석을 시도하였다. 국부 전류밀도를 평균 전류밀도로 고정하여 계산을 수행하는 단점을 해결하였고 용융 탄산염 연료전지의 전극 표면에서 국부적으로 변화하는 반응량을 계산에 포함하여 전지 내부 온도, 전류 밀도, 농도분포 등 성능에 대한 해석을 시도하였다. 평균 전류밀도가 같더라도 국부적 가스 분압에 의한 반응 차수의 대입으로 실제 반응면 위에서의 국부 반응량 변화와 가스 화학종의 변화에 따라 전지 내부 온도 분포 및 성능이 달라짐을 확인하였고 이는 연료전지 성능해석 및 설계에 유용하게 사용될 것이라 생각한다.