

## 용융탄산염 연료전지의 양극가스내 질소 조성과 작동압력이 단위전지의 온도 분포 및 성능에 미치는 영향

김태진 · 안영주 · 주재백 · 정귀영 · 남석우\* · 오인환\* · 임태훈\* · 홍성안\*

홍익대학교 공과대학 화학공학과, \*한국과학기술연구원 화공연구부

## Effects of the Composition of Nitrogen Gas and the Working Pressure on the Temperature Distributions and Unit Cell Performance of MCFC

Tae Jin Kim, Young Joo Ahn, Jae Back Ju, Gui Yung Chung,  
Suk Woo Nam\*, In Hwan Oh\*, Tae Hoon Lim\* and Seong Ahn Hong\*

Department of Chemical Engineering, Hong-ik University

\*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

### 요 약

차세대 연료전지인 용융탄산염 연료전지의 운전조건을 확립하기 위하여 운전변수와 단위전지 성능과의 관계를 살펴보았다. 용융탄산염 연료전지에 산화제로 공기를 사용하는 경우 양극가스내 질소가 포함된다. 그리고 연료전지의 작동압력을 높이면 출력을 크게 할 수 있다. 그리하여 본 연구에서는 에너지 및 물질수지를 이용하여 양극가스내 질소 조성과 작동압력 변화에 따른 전지내의 온도분포 및 성능변화를 구하였다. 본 연구팀이 이미 발표한 용융탄산염 단위 연료전지의 전류밀도와 온도분포를 구하기 위한 수치모사가 이용되었다. 가스흐름의 형태는 십자류를 선택하였다. 양극가스내 질소의 영향은 냉각효과로 나타났다. 작동압력이 증가할수록 전지의 성능은 증가하였고, 기전력[mV]변화 대 압력[atm]의 상용대수값의 변화(즉,  $\Delta V$  대  $\Delta(\log P)$ )의 1차함수 그래프 기울기는 79.9로 문헌상의 실험치와 유사하게 나타났다.

**Abstract**—To establish the operating conditions of molten carbonate fuel cells, the relationship between operating variables and performance of the unit cell was investigated. In case of using air as an oxidant gas in the molten carbonate unit fuel cell, the cathode gas includes nitrogen. Additionally, the high working pressure increases the cell power. In this research, effects of the nitrogen composition and the working pressure on the temperature distributions and the power of the fuel cell were studied with the energy and mass balance. The cross flow type cell was used in the modelling. The mathematical model, which has been proposed by our research group to simulate the current density and the temperature distributions of molten carbonate unit fuel cell, was used. Increasing the amount of nitrogen in the cathode gas resulted in cooling effects. The performance increased proportionally with the working pressure. The slope of the graph of voltage[mV] vs.  $\log(P[atm])$  was 79.9 and it was similar to the experimental values in the reference.

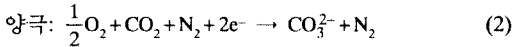
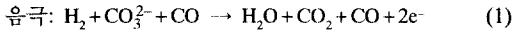
### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지에 대한 연구가 진행되면서 모델링에 대한 관심이 문헌을 통하여 발표되기 시작한 것은

80년대 들어서이다. 이 시기는 연료전지의 응용화 및 상업화가 시작되는 시점으로 규모 확장시의 작동모사, 연료기체 중에 함유되어 있을 불순물 기체의 영향, 전해질의 조성에 따른 전극에서의 반응속도론적 연구 등이 행

해졌다. 그 후 전극의 기공 구조에 대한 연구도 수행되었다<sup>1)</sup>. 용융탄산염 연료전지의 단위전지에 대한 운전조건이 거의 확정된 오늘날에 와서는 실험에서 얻은 결과를 활용하여 규모 확장에 필요한 자료를 수치모사를 통해 얻고 있다. 본 연구팀은 물질 및 에너지수지에 의해 전지내의 온도분포와 성능을 예측할 수 있는 수학적 모델을 제시한 바 있다<sup>2)</sup>. 또한 그 모델을 이용하여 전지내의 온도분포와 성능에 영향을 주는 인자에 대해 연구하였다<sup>3)</sup>.

용융탄산염 연료전지는 기본적으로 다공성 전극인 음극 및 양극과 전해질인 용융탄산염 그리고 전해질을 지지하고 있는 matrix, 단위 전지들을 정기적으로 연결하는 기능과 가스를 분배하는 역할을 하는 분리판으로 구성되어, 전극에서는 다음과 같은 전기화학반응이 일어난다.



전극반응에 관여하는 전하 담체가 되는 것은 탄산이온(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)이다. 양극에서 산소와 이산화탄소에 의해 만들어진 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>는 음극쪽으로 확산, 전달되어 음극반응에 참여하고, 이 때 산화에 의해 음극에서 생성된 전자는 외부회로를 통해 양극으로 전달되어 환원반응에 참여한다<sup>2,3)</sup>.

일반적으로 연료전지에 산화제로 공기를 사용하는 경우에 양극가스내 질소가 함유되게 된다. 또한 전지내의 압력이 증가할 경우 반응물의 조성, 가스 용해도, 물질 전달속도의 증가로 인하여 전지의 전압은 증가한다<sup>4)</sup>. 이러한 압력증가시의 많은 장점에 반하여 탄소가 침전되는 Boudouard 반응, 일산화탄소와 수소분자가 반응하여 메탄을 형성하는 메탄화반응, 메탄이 탄소와 수소분자로 분해되는 반응과 같은 부반응이 일어날 수 있다고 한다<sup>5)</sup>. 그러나 그 양이 많지 않으므로 본 수치모사에서는 포함시키지 않았다. 그리하여 본 연구에서는 양극가스내 질소조성과 운전 압력에 따른 전지 각 부분에서의 온도분포 및 전류밀도분포와 출력의 변화를 연구하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 가정

본 연구에 사용된 연료전지의 모형 및 사용된 부호는 Fig. 1에 나타나 있다. 가스유통로의 channel이 무시되었고, 음극전극, 전해질판, 양극전극을 전극-전해질판으로 간주하였다. 음극가스는 x-방향으로, 양극가스는 y-방향으로 흐르고있다. 연료전지는 정상상태에서 가동하

고 있으며 가스 유통로에서 물질전달은 가스흐름 방향의 대류에 의한 것만 고려되었다. 전지내의 발열은 전해질판 내에서 발생하고 있다. 가스유통로, 전극-전해질판, 분리판의 두께는 전지의 길이와 폭에 비해 매우 얇으므로 두께 z-방향의 온도 기울기는 무시하였고, 분리판과 전극-전해질판간의 복사열 전달중 가스에 의한 복사에너지 흡수는 무시하였다.

### 2-2. 물질수지

정상상태하에서 음극가스인 수소와 양극가스인 이산화탄소의 물질수지식은 다음과 같다<sup>2,3)</sup>.

$$\frac{P}{RTW} \Phi_a^o X_H^o \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{i}{2F} \quad (3)$$

$$\frac{P}{RTL} \Phi_c^o X_{CC}^o \frac{\partial \mu}{\partial y} = \frac{i}{2F} \quad (4)$$

윗 식을 무차원화 시키면 다음과 같다.

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \epsilon} = J \quad (5)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial \delta} = \frac{J}{S} \quad (6)$$

여기서 S는 입구에서의 음극가스 중의 수소량과 양극가스 중의 이산화탄소량의 비(즉 X<sub>cc</sub><sup>o</sup> Φ<sub>c</sub><sup>o</sup>/X<sub>H</sub><sup>o</sup> Φ<sub>a</sub><sup>o</sup>)이다<sup>3)</sup>.

음극에서의 수소의 전환율(λ)과 양극에서의 이산화탄소의 전환율(μ)은 다음과 같이 정의된다.

$$\lambda = \frac{\text{총 소모된 수소의 몰수}}{\text{입구에서의 수소의 몰수}} = \frac{Q_a^o X_H^o - Q_a X_H}{Q_a^o X_H^o} \quad (7)$$

$$\mu = \frac{\text{총 소모된 이산화탄소의 몰수}}{\text{입구에서의 이산화탄소의 몰수}} = \frac{Q_c^o X_{CC}^o - Q_c X_{CC}}{Q_c^o X_{CC}^o} \quad (8)$$

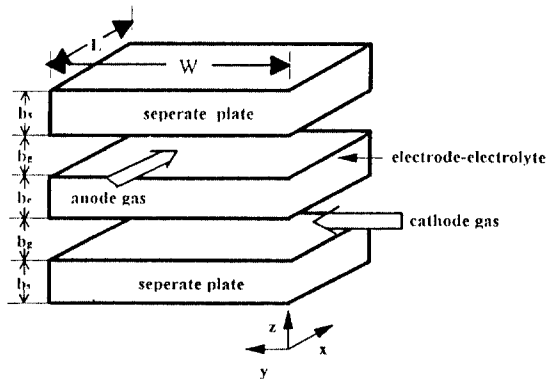


Fig. 1. Schematic diagram of the unit fuel cell for calculations of temperature distributions and unit cell performances.

이들 정의로부터 반응식 (1)과 (2)의 계수를 고려하여 얻은 연료전지 입의 지점에서의 음극가스 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O의 조성 X<sub>H</sub>, X<sub>CO</sub>, X<sub>aC</sub>, X<sub>w</sub>은 다음과 같다.

$$X_H = \frac{(1-\lambda)X_H^0}{1+\lambda X_H^0} \tag{9}$$

$$X_{CO} = \frac{X_{CO}^0}{1+\lambda X_H^0} \tag{10}$$

$$X_{aC} = \frac{X_{aC}^0 + \lambda X_H^0}{1+\lambda X_H^0} \tag{11}$$

$$X_w = \frac{X_w^0 + \lambda X_H^0}{1+\lambda X_H^0} \tag{12}$$

또한 양극가스내 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 조성 X<sub>O</sub>, X<sub>cC</sub>, X<sub>N</sub>은 다음과 같다.

$$X_O = \frac{X_O^0 - \frac{1}{2}\mu X_{cC}^0}{1 - \frac{3}{2}\mu X_{cC}^0} \tag{13}$$

$$X_{cC} = \frac{(1-\mu)X_{cC}^0}{1 - \frac{3}{2}\mu X_{cC}^0} \tag{14}$$

$$X_N = \frac{X_N^0}{1 - \frac{3}{2}\mu X_{cC}^0} \tag{15}$$

이 식들에서 λ와 μ가 x와 y의 함수이므로 각 지점에 서의 조성 X도 x와 y의 함수가 된다.

**2-3. 에너지 수치**

에너지 수치식들은 이미 발표된 논문에 설명되어 있고<sup>1)</sup>, 부록에 정리 되어 있다. 식들중의 혼합가스의 열용량 C<sub>p</sub> 값을 계산할 때 질소의 C<sub>p</sub>값이 포함되었다. 수치 모사에 사용된 연료전지내 각성분의 C<sub>p</sub>값이 Table 1에 나타나 있다.

**Table 1. Heat capacities of gases as a function of temperature used in the numerical analysis<sup>9)</sup>. C<sub>p</sub>[J/gmolK]=(a+bT)R.**

gas	a	b × 10 <sup>3</sup> [K <sup>-1</sup> ]
H <sub>2</sub>	3.249	0.422
CO <sub>2</sub>	5.427	1.045
H <sub>2</sub> O	3.470	1.450
O <sub>2</sub>	3.639	0.506
N <sub>2</sub>	3.280	0.593
CO	3.376	0.557

**2-4. 전지의 성능**

일반적으로 전지의 성능인 전지의 출력은 전압과 전류의 곱인 전력으로 표시된다. 여기서 전지전압은 다음과 같이 표현된다<sup>7,8)</sup>.

$$V = (V_{cN} - V_{aN}) - iZ_{ohm} + \eta_c - \eta_a \tag{16}$$

이 식중의 음극전위 V<sub>aN</sub>과 양극전위 V<sub>cN</sub>에 Nernst식을 적용하고, 양극과 음극에서의 과전압 η<sub>c</sub>와 η<sub>a</sub>를 전류와 분극저항의 곱으로 표시한 후 다시 정리하면 다음과 같은 최종 식을 얻을 수 있다<sup>7,8)</sup>.

$$\frac{V + V_a^0 - V_c^0}{RT/2F} - \ln \left( \frac{X_{cC}^0 (X_O^0)^{1/2} X_H^0}{X_w^0 X_{aC}^0} \right) = \ln \left[ \frac{(1-\mu) \left( 1 - \frac{1}{2} \mu \frac{X_{cC}^0}{X_O^0} \right)^{1/2} (1-\lambda)(1+\lambda X_H^0)}{\left( 1 - \frac{3}{2} \mu X_{cC}^0 \right)^{3/2} \left( 1 + \lambda \frac{X_H^0}{X_w^0} \right) \left( 1 + \lambda \frac{X_H^0}{X_{aC}^0} \right)} \right] - \frac{JZi_{max}}{RT/2F}$$

용융탄산염 연료전지 성능의 압력에 대한 의존성은 Nernst 식으로 나타낼 수 있는데 압력이 변하였을 때의 기전력 변화는 다음과 같이 표시할 수 있다<sup>9)</sup>.

$$\Delta V = 2.303 \frac{RT}{4F} \Delta(\log P) \tag{18}$$

이 식에 의하면 작동압력변화에 따른 기전력 변화 [mV]는 전기온도와 작동압력[atm]의 상용대수값의 차에 의존하고 있다. 일정 전기온도 650°C에서의 식 (18)의 계수(2.303 RT/4F)의 값은 46.0이 된다. 그러나 Kunz와 Murphy<sup>10)</sup>는 실험을 통해 이 계수의 값으로 84.0을 얻었다. 한편 Benjamin<sup>11)</sup>은 3 atm과 10 atm 사이에서 이 계수의 값으로 76.5를 얻었다.

**2-5. 수치모사에 사용된 변수값**

본 연구에서 사용된 변수값은 실제 본 연구팀에 의해 제작된 용융탄산염 연료전지의 치수들로서 Table 2에

**Table 2. Dimensions of the fuel cell used in the numerical analysis.**

length	(L)	10 cm
width	(W)	10 cm
thickness: separate plate	(b <sub>s</sub> )	0.2 cm
gas channel	(b <sub>g</sub> )	0.2 cm
anode electrode	(b <sub>an</sub> )	0.07 cm
electrolyte plate	(b <sub>em</sub> )	0.1 cm
cathode electrode	(b <sub>ca</sub> )	0.06 cm

나타내 있다.

### 3. 결과 및 고찰

연료전지에 산화제 가스로 공기를 사용하는 경우에 양극가스내 질소가 함유하게 된다. 또한 작동압력을 높이면 높은 기전력을 얻을 수 있다. 수치모사에 있어 전지 전압을 0.8 V~1.0 V로 변화시키면서 전지내의 성능 및 온도분포를 연구하였는데 그 이유는 문헌상의<sup>12)</sup> 실험내용을 보면 전류밀도가 150 mA/cm<sup>2</sup>일 때 단위전지의 전압은 0.92 V가 얻어졌고 이 실험치는 선진국 수준의 성능이므로 본 연구에서는 위의 실험치를 참조하여 전지 전압을 0.8 V~1.0 V로 변화시켰다. 본 연구에서는 비등온인 용융탄산염 연료전지내의 질소조성 변화, 질소함유시 음극가스와 양극가스의 유량 변화, 그리고 작동압력 변화에 따른 전지성능의 변화를 수치모사를 통하여 예측하였다.

#### 3-1. 양극가스내 질소조성의 영향

양극가스내의 질소 조성을 변화시키는 방법은 양극가스 총유량을 고정시키고 질소의 조성을 변화시키는 방법과 질소의 양을 고정시키고 양극가스 총유량을 변화시키는 방법이 있다. 양극가스의 총유량이 고정되었을 때 양극가스내의 질소의 조성변화가 전지성능에 미치는 영향이 Fig. 2과 Fig. 3에 나타냈다. 양극가스에는 산소, 이산화탄소, 질소가 포함되는데 실험상으로 양극가스내의 산소와 이산화탄소의 몰비가 1 : 2일 경우 가장 좋은 전지성능을 나타낸다고 보고되었으므로<sup>12)</sup> 산소와 이산화탄소의

몰비를 1 : 2로 고정시키면서 질소의 조성을 변화시켰다. Fig. 2에서 0% 곡선은 질소가 첨가되지 않은 상태이고, 10%, 30%, 50%, 70% 곡선은 양극가스내의 질소의 조성이 각각 10, 30, 50, 70%인 경우이다. 일정 질소 조성하에서 전류밀도의 증가로 인해 분극효과에 의한 과전압이 커짐으로 전지의 전압은 감소하고 있다. 또한 일정 작동 전압에서 질소의 조성증가시 평균전류밀도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 질소를 포함한 양극가스의 양이 일정할 때 질소 조성이 증가하면 양극가스내 반응가스인 산소와 이산화탄소의 조성이 감소하고 그 절대량이 감소하여 반응이 적게 일어나므로 평균전류밀도는 감소하게 되는 것이다. Fig 3에서는 일정한 전지 전압에서 질소의 조성이 증가시 전지의 출력이 감소하는 것을 볼 수 있다. 연료전지의 출력은 전압과 전류밀도의 곱이므로 Fig. 2에서와 같이 질소의 조성 증가시 전류밀도는 감소하므로 Fig. 3에서 전지의 출력은 감소하는 것이다.

양극가스의 총유량이 일정하게 유지 되면서 질소조성이 증가되었을 때 전극내의 양극가스, 전극-전해질판, 음극가스에서의 온도분포를 나타낸 것이 Fig. 4, Fig. 5와 Fig. 6이다. Fig. 4는 양극가스내의 질소 조성 증가시 양극가스의 흐름 방향을 따른 온도분포를 구한 것이다. 양극가스의 흐름방향을 따라 입구부근에서 온도가 급격히 증가한다. 이것은 들어가는 가스가 813 K로 들어가서 연료전지 주위온도 923 K 부근으로 가열되기 때문이다. 그 후는 가스온도가 완만하게 단조증가하는데 이는 흐름 방향을 따라 반응이 진행되어 반응열이 생성되고 또한 유체의 질량이 줄기 때문이다. 전체 유량이 일정한 가운데 함유된 질소양이 늘어갈수록 전지온

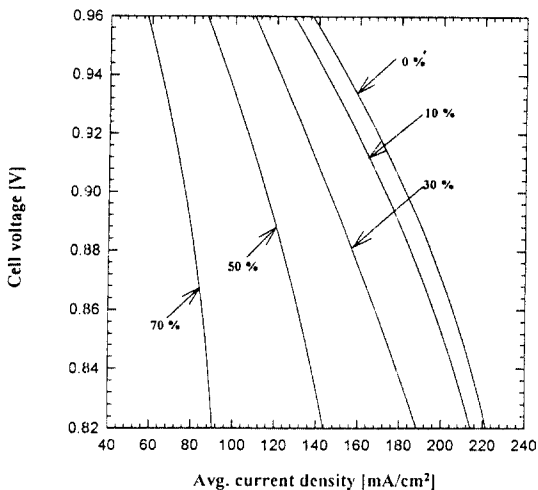


Fig. 2. Changes of the cell voltage with the average current density at different contents of N<sub>2</sub> in the cross flow type fuel cell.

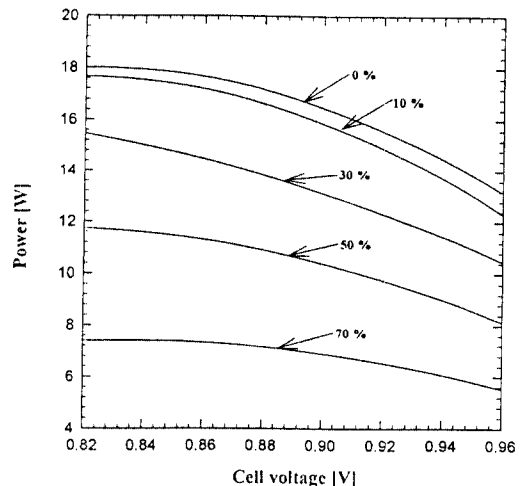
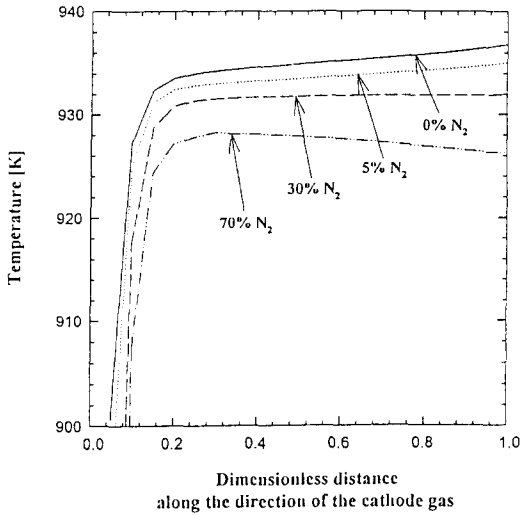
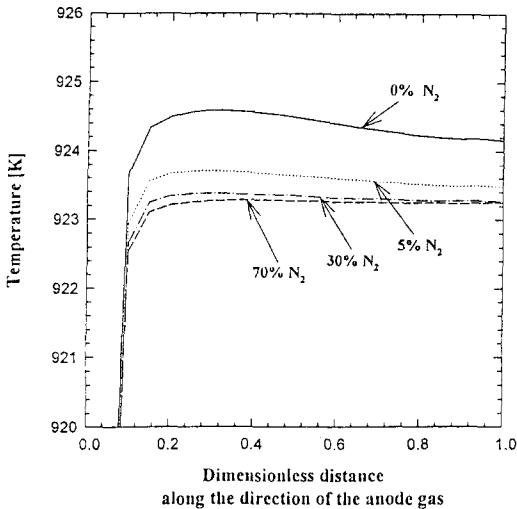


Fig. 3. Changes of the power with the cell voltage at different contents of N<sub>2</sub> in the cross flow type fuel cell.

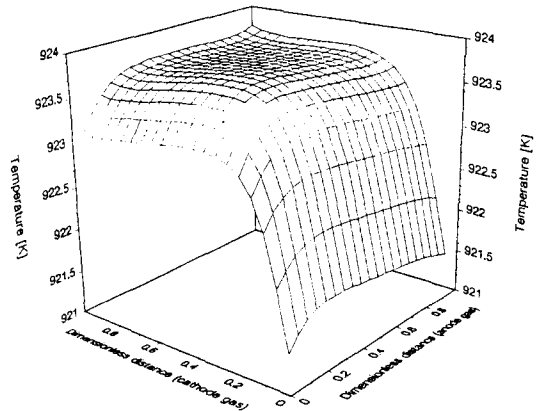


**Fig. 4.** Changes of the cathode gas temperature along the direction of the cathode gas flow at different contents of N<sub>2</sub> in the cathode gas.



**Fig. 5.** Changes of the anode gas temperature along the direction of the anode gas flow at different contents on N<sub>2</sub> in the cathode gas.

도가 점점 감소하는데 이것은 증가된 질소에 의한 냉각 효과 때문이다. 그리하여 질소조성이 70%인 경우는 반응열에 의한 온도 증가 효과보다 냉각효과가 커서 가스 진행 방향을 따라 온도가 오히려 감소하고 있다. Fig. 5는 음극가스의 흐름 방향을 따른 온도분포를 보인것으로 Fig. 4의 양극가스의 온도분포와는 달리 입구에서 급격히 증가 하였다가 출구쪽으로 가면서 완만히 감소하였다. 이것은 입구 부근에서 들어가는 수소의 농도가 높



**Fig. 6.** Temperature distributions of electrode-electrolyte with 50% of N<sub>2</sub> in the cathode gas in the cross flow type fuel cell.

아 반응이 많이 일어나서 많은 열을 발생하지만 출구쪽으로 갈수록 음극가스내의 수소량의 조성이 80%에서 40%로 줄어들기 때문에 그에 따른 반응열이 줄어들어서 온도가 감소한다. 본 연구팀이 수행한 실험에<sup>12)</sup> 의하면 150 mA/cm<sup>2</sup>의 일정한 전류밀도에서 전극반응이 진행될 때 수소이용율이 36%정도 일어났으므로 수치모사에 의한 결과와 유사하다고 하겠다. 또한 양극과는 달리 음극에서는 반응이 진행됨에 따라 가스의 양이 늘어나기 때문에 적은 반응열과 질량증가로 인해 가스온도가 흐름방향을 따라 감소하게 되는 것이다. 또한 Fig. 4와 마찬가지로 질소조성이 증가할수록 냉각효과가 나타날을 알수 있다. 양극가스의 질소 함유량이 5%에서 70%로 늘어날 때 온도분포차가 비교적 적게 나타나고 있다. 즉 Fig. 4의 양극가스의 온도분포차는 질소 함유량에 비례하여 변하는데 반하여 Fig. 5의 음극가스의 온도분포차는 양극가스의 질소 함유량에 비례하여 변하지 않고 있다. 이는 음극가스 온도가 이미 연료전지 주위온도인 923.3 K에 접근하고 있기 때문이다. Fig. 6은 양극가스에 질소가 50% 함유되었을 때 전극-전해질판에서의 3차원 온도분포이다. 본 연구팀이 이미 발표한 논문<sup>2,3)</sup>에 잘 설명되어 있듯이 물질 및 에너지수지를 유한차분법으로 풀어 구한 것으로 질소가 함유되지 않은 경우와 마찬가지로 음극가스의 흐름방향을 따라선 음극가스의 영향을 지배적으로 받아 증가하다 감소하고 있고, 양극가스의 흐름방향을 따라선 양극가스의 영향으로 단조 증가하고 있다.

**3-2. 질소가 포함된 경우의 양극과 음극가스의 유량 변화의 영향**

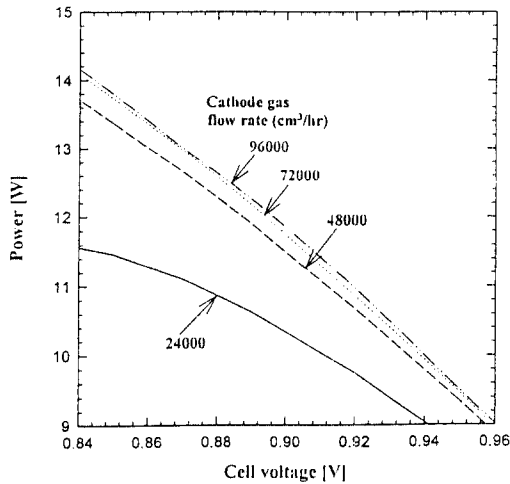


Fig. 7. Changes of the power with the cell voltage at the different flow rates of cathode gas. The flow rate of anode gas is 24000 cm<sup>3</sup>/hr.

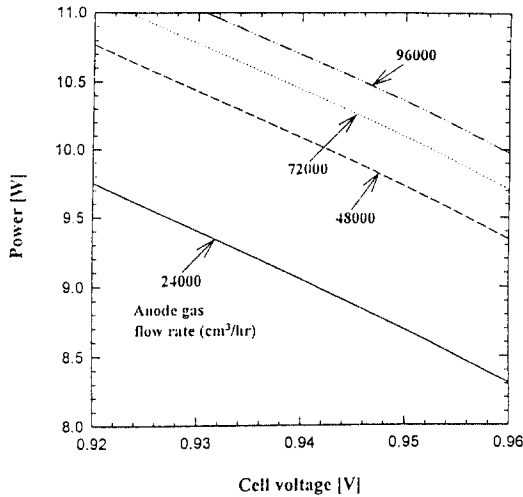


Fig. 8. Changes of the power with the cell voltage at the different flow rates of anode gas. The flow rate of cathode gas is 24000 cm<sup>3</sup>/hr.

양극가스의 질소 조성을 50%로 일정하게 유지하면서 음극가스와 양극가스의 유량비를 변화시킬 때의 전지의 성능변화를 나타낸 것이 Fig. 7과 Fig. 8이다. Fig. 7은 음극가스의 유량을 고정하고 양극가스의 유량을 증가시킬 때이다. 양극가스의 유량증가시 출력은 증가하는데 처음에는 많이 증가하다가 유량이 아주 많아지면 증가폭이 감소한다. 이것은 처음에는 양극가스의 유량증가시 반응할 수 있는 산소양이 증가하기 때문에 출력은 증가하나 양극가스의 유량이 음극가스 유량의 3배 정도

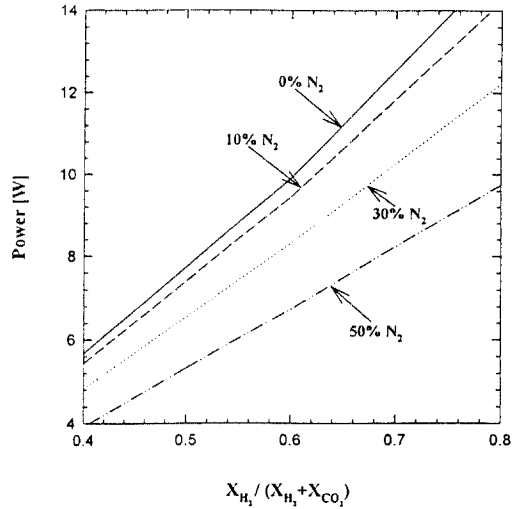


Fig. 9. Changes of the power with the fraction of H<sub>2</sub> in the anode gas at different contents of N<sub>2</sub> in the cross flow type fuel cell.

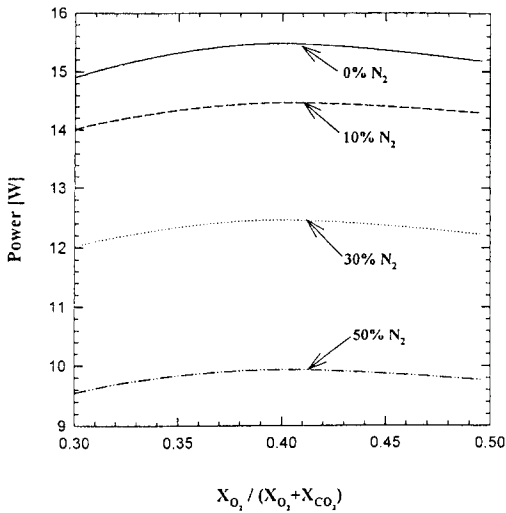
가 되면 양극가스의 미 반응가스의 양과 질소의 절대량이 증가하여 냉각효과가 커지기 때문에 증가폭이 감소하는 것이다.

양극가스의 유량을 고정하고 음극가스의 유량을 증가시켰을 때의 전지 출력변화가 Fig. 8이다. 유량이 증가할수록 전지의 출력은 증가하나 유량이 증가할수록 증가폭은 점점 감소한다. 이것 또한 음극가스의 미 반응가스의 양이 증가하기 때문이다. 그러나 양극가스내 질소의 양은 일정하게 유지되므로 냉각효과가 Fig. 7에서처럼 크지는 않다.

### 3-3. 질소 함유시 양극과 음극가스의 조성변화의 영향

양극가스의 총유량을 고정시키고 양극가스내 여러 질소 조성하에서 음극가스내의 수소조성에 따른 출력의 변화가 Fig. 9이다. 양극가스내 일정한 질소 조성에서 음극가스의 수소조성이 증가할수록 출력은 증가하고 있다. 이것은 전지의 출력은 전환되는 수소의 절대량과 비례하므로 수소의 조성이 증가할수록 전지의 출력은 증가하는 것이다. 여기서 수소의 조성이 증가한다는 것은 음극가스내의 이산화탄소가 감소한다는 것을 의미한다. 일정한 수소 분율에서 양극가스의 질소의 양이 증가할수록 냉각효과에 의해 출력은 감소한다.

양극가스내 질소가 함유되었을 때 양극가스 조성변화에 따른 출력변화가 Fig. 10이다. 양극가스의 유량을 고정시키고, 양극가스의 질소와 산소의 조성을 변화시킨 것이다. Fig. 10에서의 x축값은 질소를 제외한 양극가스

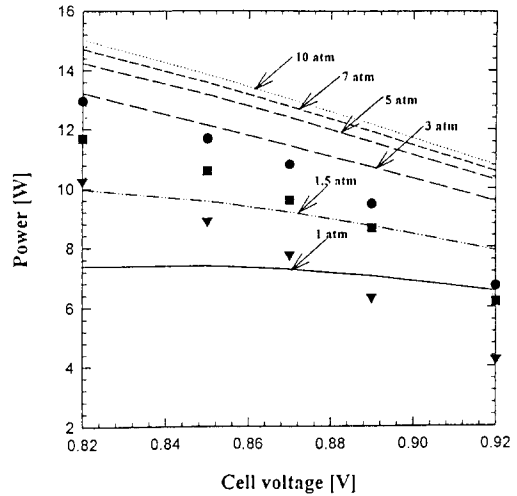


**Fig. 10.** Changes of the power with the fraction of  $O_2$  in the cathode gas at different contents of  $N_2$  in the cross flow type fuel cell.

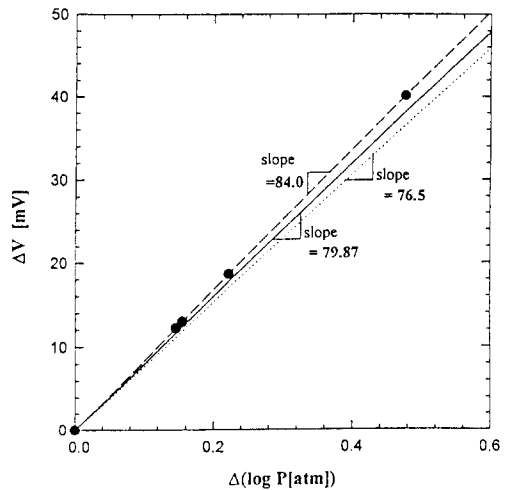
내의 산소 조성비이다. 산소조성 변화시 출력에는 커다란 영향을 주지는 않는 것을 알 수 있고, 산소와 이산화탄소의 비가 2 : 3 일 때 출력이 약간 크게 나타났다. 이것은 문헌상의 실험결과<sup>10)</sup>와 수치모사 결과가 대체적으로 일치하는 것이다.

**3-4. 작동압력의 영향**

작동압력 변화에 따른 전기성능의 변화를 보여준 것이 Fig. 11이다. 그래프상의 선들은 본 연구의 수치모사 결과이고 부호는 Kunz와 Murphy<sup>4,10)</sup>에 의한 실험치이다. 수치모사시 양극가스 조성은  $N_2$ , 70%;  $O_2$ , 10%;  $CO_2$ , 20%, 음극가스의 조성은  $H_2$ , 80%,  $CO_2$ , 20%이었다. Fig. 3과 같이 일정한 압력에서 전압이 증가할 때 출력은 감소함을 보여주고 있다. 한편 식 (18)에 따르면 작동압력이 증가할수록 기전력은 증가하는데 Fig. 11에서도 기전력은 작동압력이 증가할수록 증가하고 있다. 1 atm에서 3 atm까지는 일정한 전압에서 출력의 증가폭이 매우 크나 3 atm 이상에서는 증가폭이 감소하고 있다. 그러므로 작동압력을 높이는 비용과 높은 출력을 얻는 것에 대한 경제성을 고려하여 전지를 작동해야 할 것이다. Kunz와 Murphy의 실험치를 얻는데 사용된 음극가스의 조성은 명시되지 않았고, 양극가스의 조성은  $N_2$ , 65.3%;  $H_2O$ , 7.3%;  $O_2$ , 9.2%;  $CO_2$ , 18.2%로 본 연구에 사용된 조성비 비슷하나 물이 포함되었다는 것이 상이하다. 실험조건에서 음극가스 조성이 명시되지 않아 정확한 비교가 불가능하나 본 모델의 결과와 실험치가 대체로 비슷한 경향을 보이고 있으나, 값에서 차이가 나



**Fig. 11.** Changes of the power with the cell voltage in the fuel cell at the different working pressures. Experimental data obtained by Kunz and Murphy<sup>10)</sup>;  $\nabla$ , 3 atm;  $\blacksquare$ , 5 atm;  $\bullet$ , 10 atm.



**Fig. 12.** Changes the  $\Delta V$  with  $\Delta(\log P)$  at the constant current density. —, result from numerical calculation; ---, experimental data obtained by Benjamin<sup>9)</sup>;  $\bullet$ , experimental data obtained by Kunz and Murphy<sup>10)</sup>.

타나는 것은  $H_2O$ 에 의한 가습효과에 의해 출력이 떨어지는 것으로 추정된다.

Fig. 11에서의 자료를 이용하여 식 (18)에 따른 기전력 [mV]변화 대 압력[atm]의 상용대수값의 변화 (즉  $\Delta V$  대  $\Delta(\log P)$ )의 그래프가 Fig. 12에 나타나 있다. 일정한 전류에서 압력변화에 따른 기전력의 변화값을 계산하여 그려졌다. 그래프는 원점을 지나는 1차함수로서 본 수치모

**Table 3. Equilibrium compositions of the fuel cell and the reversible potential at different temperatures<sup>9)</sup>.**

Parameters <sup>4</sup>	Temperature [K]		
	800	900	1000
P <sub>H<sub>2</sub></sub>	0.669	0.649	0.634
P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	0.088	0.068	0.053
P <sub>CO</sub>	0.106	0.126	0.141
P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0.137	0.157	0.172
E <sup>b</sup> (V)	1.155	1.143	1.133
K <sup>c</sup>	0.2474	0.4538	0.7273

<sup>a</sup>P[atm] is the partial pressure computes from the water-gas shift equilibrium of inlet gas with composition 77.5% H<sub>2</sub>, 19.4% CO<sub>2</sub>, 3.1% H<sub>2</sub>O at latm.

<sup>b</sup>Cell potential calculated using nernst equation and the cathode gas composition of 30% O<sub>2</sub>, 60% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>.

<sup>c</sup>Equilibrium constant for water-gas shift reaction.

사의 결과인 실선의 기울기가 79.8이다. Benjamin<sup>11)</sup>의 실험식의 기울기가 76.5이고 Kunz와 Murphy의 실험치를 그린점과 함께 연결된 실선 기울기는 84.0이다. 본 연구의 수치모사로 얻어진 값 79.8은 이론치인 46.0과는 차이가 크지만 Kunz와 Murphy<sup>4)</sup> 실험치인 84.0 그리고 Benjamin<sup>11)</sup>의 실험치인 76.5와 유사하다고 할 수 있겠다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 전압이 일정할 때 온도분포와 전지 성능을 구하였는데 무차원 전류밀도가 각 가스성분의 전환율과 전극-전해질판의 온도로부터 구해졌고 전류밀도로부터 연료전지내 어느 지점에서의 수소와 이산화탄소의 전환율과 가스의 조성이 구해졌다. 모델링에서 수성 가스 전이반응은 Table 3에서와 같이 온도에 따른 평형 상수 값을 이용하여 계산되어 졌다. 그리고 물질수지와 에너지수지의 모든 식들을 무차원 식으로 바꾼 후 유한 차분법으로 계산되었다.

일정한 작동전압에서 양극가스의 총유량이 고정되었을 때 양극가스중 질소의 조성이 증가할수록 양극가스내의 반응가스인 산소와 이산화탄소의 조성과 그 절대량이 감소하여 평균전류밀도와 출력은 감소하였다.

음극가스의 유량을 고정시키고 질소가 포함된 양극가스의 유량을 증가시키면 출력은 처음에는 많이 증가하다가 양극가스의 유량이 음극가스 유량의 3배 정도가 되면 양극가스의 미반응 가스의 양과 질소의 절대량이 증가하여 냉각효과에 의하여 증가폭이 감소한다. 이것은 질소가 포함되지 않은 경우와 같은 결과이다. 한편 질소가 포함된 양극가스의 유량을 고정시키고 음극가스의 유량을 증가시켰을 때는 반응되는 수소의 절대량이 증가하므로 출력은 증가하였으나 증가폭은 점점 감소하

였다.

양극가스내 일정한 질소 조성에서 음극가스의 수소조성을 증가시켰을 때 전지의 출력은 증가하였다. 음극가스의 총유량을 고정시키고 양극가스의 산소조성을 증가시켰을 경우에는 전지 성능에 커다란 영향을 끼치지않았고 산소와 이산화탄소가 2 : 3인 경우 출력이 가장 크게 나타났다.

작동압력을 증가시켰을 경우에 전지의 출력은 증가하였으며, 1 atm에서 3 atm까지는 출력의 증가폭이 컸으나 3 atm 이상에서는 증가폭이 감소하였다. 한편 수치모사를 통하여 얻은 기전력[mV]변화 대 압력[atm]의 상용대수변화(즉 ΔV 대 Δ(logP))의 그래프에서의 기울기는 79.8로서 이 값은 이론치와 차이가 있지만 Kunz와 Murphy<sup>4)</sup>, 그리고 Benjamin<sup>11)</sup>의 실험치와는 유사하게 나타났다.

### 감사의 글

이 연구는 과학기술처 지원 G7 project의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 한전기술연구원, 에너지자원기술지원센터에 감사드립니다.

### 부 록

연료전지내의 각 부분에서의 에너지 수지식은 다음과 같다<sup>2)</sup>.

분리판에서의 에너지수지;

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} = \frac{h_{res}}{b_s k_s} (T_s - T_c) + \frac{h_{sg}}{b_s k_s} (T_s - T_g) + \frac{h_{sb}}{b_s k_s} (T_s - T_b) \tag{A-1}$$

경계조건:

$$\text{at } x=0 \text{ and } x=L, \text{ all } y; \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0 \tag{A-2}$$

$$\text{at all } x, y=0 \text{ and } y=W; \frac{\partial T_s}{\partial y} = 0 \tag{A-3}$$

음극가스유로에서의 에너지수지;

$$\frac{\partial(m_a C_{pa} T_{ga})}{\partial x} = Wh_{cgs} (T_c - T_{ga}) + Wh_{sga} (T_s - T_{ga}) + \sum G_{ai} C_{pai} T_{ga} \tag{A-4}$$

경계조건:

$$\text{at } x=0, \text{ all } y; T_a = T_i \tag{A-5}$$



전극-전해질판에서의 에너지수지;

$$\frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_c}{\partial y^2} = \frac{h_{tsc}}{b_c k_c} (T_c - T_s) + \frac{h_{ega}}{b_c k_c} (T_c - T_{ga}) + \frac{h_{cgc}}{b_c k_c} (T_c - T_{gc}) + \frac{q}{b_c k_c} \quad (A-6)$$

경계조건:

$$\text{at } x=0 \text{ and } x=L, \text{ all } y; \quad \frac{\partial T_c}{\partial x} = 0 \quad (A-7)$$

$$\text{at all } x, y=0 \text{ and } y=W; \quad \frac{\partial T_c}{\partial y} = 0 \quad (A-8)$$

양극가스유로에서의 에너지수지;

$$\frac{\partial(m_c C_{pc} T_{gc})}{\partial y} = L h_{egc} (T_c - T_{gc}) + L h_{sgc} (T_s - T_{gc}) + \sum G_{ci} C_{pci} T_{gc} \quad (A-9)$$

경계조건:

$$\text{at } y=0, \text{ all } x; \quad T_{gc} = T_i$$

### 사용기호

- b : thickness, cm
- C<sub>p</sub> : heat capacity, J/gmol · k
- F : Faraday's constant, 96501 C/equiv., 26.8 A · hr/mol
- h : heat transfer coefficient, J/cm<sup>2</sup> · hr · k
- i : current density, mA/cm<sup>2</sup>
- J : dimensionless current density, i/i<sub>max</sub>
- k : thermal conductivity, J/cm · hr · k
- L : length of the fuel cell, cm
- m : molar flow rate, gmol/hr
- P : pressure, atm
- q : heat generation per unit cell area, J/cm<sup>2</sup>
- Q : total flow rate of gas, cm<sup>3</sup>/hr
- R : gas constant, 82.06 cm<sup>3</sup> · atm/gmole · k, 8.314 J/gmol · k
- S : flow rate ratio at the entrance, (X<sub>cc</sub><sup>0</sup> Φ<sub>c</sub><sup>0</sup>)/(X<sub>H</sub><sup>0</sup> Φ<sub>A</sub><sup>0</sup>)
- i<sub>max</sub> : maximum current density, mA/cm<sup>2</sup>, 2FPQ<sub>A</sub><sup>0</sup> X<sub>H</sub><sup>0</sup>/RTLW
- T : temperature, k
- V : cell operating potential, V
- V<sub>an</sub> : equilibrium potential at the anode in equation (16), V
- V<sub>cn</sub> : equilibrium potential at the cathode in equation (16), V
- V<sub>a</sub><sup>0</sup> : standard anode potential, V

V<sub>c</sub><sup>0</sup> : standard cathode potential, V

W : width of the fuel cell, cm

X : mole fraction of the gas component

x : distance in the flow direction of anode gas, cm

y : distance in the flow direction of cathode gas, cm

Z : effective cell resistance, Ω · cm<sup>2</sup>

Z<sub>ohm</sub> : ohmic cell resistance, Ω

• 그리스문자

ε : dimensionless distance (x/L)

κ : dimensionless distance (y/W)

λ : conversion of hydrogen

μ : conversion of carbon dioxide

η<sub>a</sub> : a anodic overpotential (< 0), V

η<sub>c</sub> : c cathodic overpotential (> 0), V

• 밑첨자

a : anode

C : carbon dioxide

CO : carbon oxide

H : hydrogen

W : water

c : cathode

e : electrode-electrolyte

ga : anode gas

gc : cathode gas

i : arbitrary component

N : nitrogen

O : oxygen

s : separate plate

• 윗첨자

o : value at the entrance

### 참고문헌

1. 홍성안, 남석우: J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 3,4 (1992).
2. 안영주, 정귀영, 주재백, 남석우, 오인환, 임태훈, 홍성안: 화학공학, 32(6), 830 (1994).
3. 안영주, 정귀영, 주재백, 남석우, 오인환, 임태훈, 홍성안: 화학공학, 33(4), 479 (1995).
4. Hirschenhofer, J.H. and Stauffer, D.B.: Fuel Cells A Handdook, (1994).
5. Sampath, V. and Sammels, A.F.: J. Electrochem. Soc., 127, 79 (1980).
6. Incropera, F.P. and Dewitt, D.P.: "Introduction to Heat Transfer", 825 (1989).
7. Wolf, T.L. and Wilemski, G.: J. Electrochem. Soc., 130, 48 (1983).

8. Selman, J.R.: Molten Salt Committee of the Electrochemical Society of Japan, (1988).
9. Appleby, A.J. and Foulkes, F.R.: "Fuel Cell Handbook", J. Electrochem. Soc., 539 (1989).
10. Kunz, H.R. and Murphy, L.A.: "Proceeding of the Symposium on Electrochemical Modeling of Battery, Fuel Cell, and Photoenergy Conversion Systems", J. Electrochem. Soc., **379**, (1986).
11. Benjamin, T.G. Camara, E.H. and Marianowski, L. G.: "Handbook of Fuel Cell Performance", Institute of Gas Technology, May, (1980).
12. 임태훈, 이갑수, 남석우, 오인환, 홍성안, 임희천: 화학공학, **32**, 498 (1994).