전기화학반응을 포함한 3차원 열·유동해석을 통한 용융탄산염 연료전지의 단위 전지 성능해석

김 영 록*1, 최 도 형*2

Prediction of MCFC Unit Cell Performance Using 3-D Heat & Fluid Analysis with Electrochemical Reaction

Y. R. Kim and D. H. Choi

An analysis procedure for the MCFC channel flow has been developed to predict the fuel cell performance. The channel formed by the uniformly distributed trapezoidal supports is approximated by the porous medium that yields the equivalent pressure drop. The Navier-Stokes, energy, and species equations are solved to obtain the velocity, temperature and concentration fields for a local current density which is computed from electrochemical correlations. The fuel cell characteristics, such as the temperature, pressure, mole concentration, voltage and current density distributions, are presented and discussed.

Key Words: 용융탄산염 연료전지(MCFC), 사다리꼴 지지대(Trapezoidal shape supports), 전류밀도(Current density), 전압 손실(Voltage loss), 몰농도(Mole concentration)

1. 서 론

연료전지(Fuel Cell)는 천연가스, 석탄 등 연료의 화학에너지를 전기-화학반응을 통하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치이다. Alkaline Fuel Cell, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Solid Oxide Fuel Cell, Molten Carbonate Fuel Cell 등 여러 종류의 연료전지가 다양한 작동온도와 목적에 따라서 개발되어 가고 있고, 고유가 시대에 발맞추어 관심이 증가하고 있는 추세이다.

많은 연료전지 중 Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)은 작동온도가 650℃인 고온형 연료전지로 빠른 전기-화학반응 특성을 가지고 있어, 저온형 연료전지에서 쓰이는 백금(Pt)같은 고가의 촉매 대신 상대적으로 저렴한 니켈(Ni)같은 촉매가 사용될 수 있고, 고온에서의 우수한 내부 개질 효과로 순수한 수소뿐만 아니라 천연가스, 석탄연료 등과 같은 다양한 연료가 사용되어질 수 있다. 게다가 양질의 폐열을 이용하여 가스터빈과 같은 열병합 발전이 가능하므로 저온형 연료전지에 비해 높은 효율을 가지게 되어 주로 용량이 큰 발전시설에 쓰이고 있거나 쓰일 전망이다.

본 연구에서는 상용프로그램인 FLUENT를 이용하여 MCFC 3차원 단위 전지 모델을 전기-화학반응을 포함한 열, 유동 해석을 통하여 성능을 예측하고 특성을 파악하고자 한다. 일정한 작동 조건에서 연료전지 내의 전기적인 특성을 이용하여 국부적인 전류밀도를 구하고 channel 내의 몰농도의 분포 및 단위 전지의 온도분포와 압력강하 등을 해석하였다.

*1 학생회원, 한국과학기술원 기계공학과
*2 정회원, 한국과학기술원 기계공학과
*E-mail : d-h-choi@kaist.ac.kr

2. 해석 방법

2.1 전기-화학 반응식

용융탄산염 연료전지 내부의 전기-화학반응은 Cathode와 Anode에서 각각 식 (1)과 식 (2)와 같이 흡열반응과 발열반응으로 나타나고, 전체적으로는 식 (3)과 같이 발열반응이며 실제 발열량은 수소의 연소반응에서 이용된 전기에너지만큼 적은 양의 열이 발생한다.

Anode $H_2+CO_3^{2-}\rightarrow H_2O+CO_2+2e-$

$$\Delta H=41kJ/mol \quad (1)$$

Cathode $\left(N_2+\frac{1}{2}O_2\right)+CO_2+2e- \rightarrow N_2+CO_3^{2-}$

$$\Delta H=-283kJ/mol \quad (2)$$

Total $H_2+\frac{1}{2}O_2\rightarrow H_2O+electricity+heat$ (3)

위의 반응식들에서 Cathode 표면에서 반응에 의하여 생성된 탄산염들이 전해질로 이동하여 Anode 표면에서 수소와 반응을 일으키므로 Anode channel에서는 유량의 증가를 가져오고 Cathode channel에서는 유량의 감소를 가져와 전체적으로는 질량보존을 만족하게 된다.

2.2 지배 방정식

(1) 질량 보존식

Anode $\nabla\cdot\rho u = +m_{CO_3^{2-}}$ (4)

Cathode $\nabla\cdot\rho u = -m_{CO_3^{2-}}$ (5)

(2) 화학종 수송 방정식

$$\nabla\cdot\rho u m_j=\nabla\cdot(\rho D\Delta m_j)+S_j \quad (6)$$

(3) 운동량 방정식

$$\nabla\cdot\rho u u=\nabla\cdot(\mu\nabla u)-\Delta P \quad (7)$$

(4) 에너지 방정식

$$\nabla\cdot\rho u C_P T=\nabla\cdot(k\nabla T)+\Sigma Q \quad (8)$$

2.3 계산 영역 및 계산 방법

2.3.1 계산 영역 및 격자생성

Fig. 1은 계산에 사용된 MCFC모델이 좌우 대칭의 형태를 가지므로 symmetry 조건을 주어 절반의 격자만 생성하고, 높이 방향으로 100배 이상 확대한 단위전지의 형태를 나타낸 것이다.

전극의 반응면은 structured grid로 구성하고 입구와 출구부분의 manifold부분은 경계면을 잘 표현하기 위해 unstructured grid를 사용하였다.

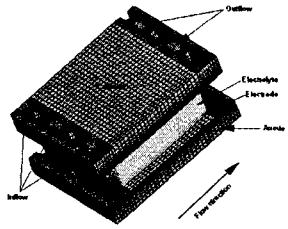


Fig. 1 Computation domain

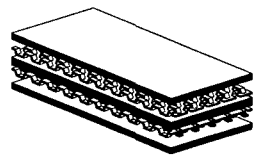


Fig. 2 Trapezoidal shape supports

2.3.2 사다리꼴 지지대의 영향

Cathode와 Anode의 channel은 높이가 1.7mm로 이 얇은 높이를 유지하기 위해 channel 내부에 사다리꼴 지지대가 들어가게 되며 형태는 Fig. 2 와 같다. 사다리꼴 지지대는 계산에서 다공성 매질로 채워진 channel로 모델링 되어 계산되어진다. 전체적인 계산을 위한 사다리꼴 지지대의 유효 열전도도(k_{eff})를 단일 모듈에 대하여 구하고, channel Permeability(K)와 internal resistance factor(C)들은 사다리꼴 지지대 단일 모듈에 대하여 주기조건과 대칭조건을 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$-\mu\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}=-\frac{\partial p}{\partial x}-\frac{\mu}{K}u-\frac{1}{2}C\rho u^2 \quad (9)$$

2.3.3 작동조건& 전기적 특성 & 발열량 계산

MCFC의 단 전지의 작동조건은 표1과 같고, 전기적 특성은 아래와 같다.

Table 1 Operating Condition

	Cathode	Anode
입구온도	550℃	550℃
입구가스유량	6.547×10^{-4} kg/s	6.089×10^{-5} kg/s
입구가스부피비	15 : 30 : 55	72 : 18 : 10
이용률	40%	60%
평균전류밀도	1500 A/m^2	

평균 전류밀도에 해당하는 Cell performance는 reversible cell potential과 irreversible losses로부터 구할 수 있다.

$$i_c=C_c P_{O_2}^{0.92}P_{CO_2}^{-0.39} \;\&\; i_a=C_a P_{H_2}^{0.258}P_{CO_2}^{0.275}P_{H_2O}^{0.178} \quad (10)$$

$$V_{cell} = E_{eq} - i(R_{ohm} + \eta_{anode} + \eta_{cathode}) \quad (11)$$

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left[\frac{P_{H_2,a}\sqrt{P_{O_2,c}}}{P_{H_2O,a}} \frac{P_{CO_2,c}}{P_{CO_2,a}} \right] \quad (12)$$

irreversible losses는 internal resistance와 polarization으로 나눌 수 있다.

$$R_{ohm} = 0.5\times10^{-4}\exp\left[3016\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{923}\right)\right] \quad (13)$$

$$\eta_a = 2.27\times10^{-9}\exp\left(\frac{6435}{T}\right) P_{H_2}^{-0.42} P_{CO_2}^{-0.17} P_{H_2O}^{1.0} \quad (14)$$

$$\eta_c = 7.505\times10^{-10}\exp\left(\frac{9298}{T}\right) P_{O_2}^{-0.43} P_{CO_2}^{-0.09} \quad (15)$$

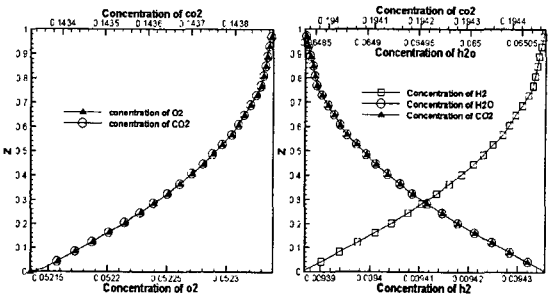
연료전지에서의 발생열량은 전체 전지 반응에 의한 enthalpy 변화에서, 생성된 electrical power를 뺀 것으로 얻어 질 수 있다.

$$Q_{cell} = \{(-\Delta H) r_{j,cell} - iV_{cell}\} \frac{1}{\delta_{cell}} \quad (16)$$

3. 계산 결과

3.1 Channel 내부의 유동 및 농도 분포

3.1.1 Channel의 높이방향 농도특성

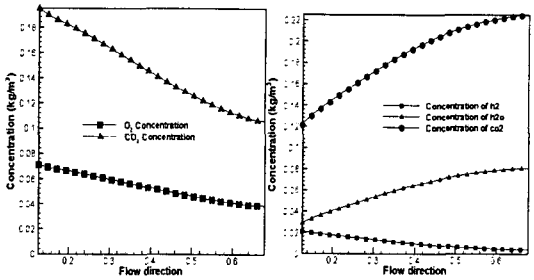


(a) Cathode (b) Anode

Fig.3 Concentration profiles at x = 0.4012

Cathode와 Anode의 channel 높이 방향에 대한 화학종들의 농도 변화가 Fig. 3 에 나타나 있다. 유동방향의 임의의 한 점에서 channel의 높이 방향 농도를 보게 되면 먼저 Cathode에서 O_2와 CO_2는 둘 다 전극면에서 반응을 하게 되어 질량이 소멸되므로 농도가 적게 나타나고 벽면으로 갈수록 농도가 커지는 것을 볼 수 있다. 그리고 Anode에서는 H_2가 전극면에서 반응하여 질량이 소멸되므로 전극면으로 갈수록 농도가 점차 적어지고 H_2O와 CO_2는 전극면에서 생성되므로 농도가 가장 크고 벽 쪽으로 갈수록 적어지는 분포특징을 관찰할 수 있다.

3.1.1 Channel의 유동방향 농도특성



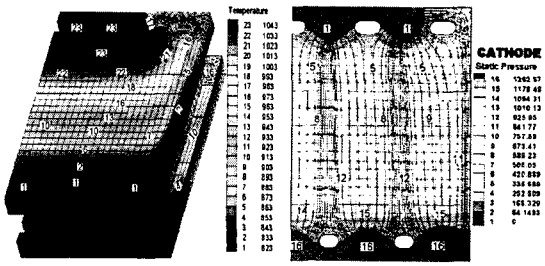
(a) Cathode (b) Anode

Fig.4 Concentration on reaction surfaces

Cathode와 Anode의 유동방향에 대한 화학종들의 분포는 Fig. 4 에 나타냈다. Cathode channel에서는 O_2와 CO_2가 channel을 따라 흐르면서 반응을 하여 이용률 40%만큼 농도가 감소한 것을 확인할 수 있다. Anode channel에서도 H_2가 유동방향으로 이용률 60%만큼 농도가 감소하고 그것에 비례하는 양만큼 H_2O와 CO_2가 생성되는 것을 볼 수 있다.

3.2 단위 전지 내부의 온도 & 압력 분포

MCFC의 단위 전지내의 온도 분포와 압력 분포에 대한 변화는 Fig. 5 에 나타나 있다.



(a) (b)

Fig. 5 Temperature & Pressure fields in a unit cell

3.2.1 단위 전지의 온도 분포

Fig. 5 (a)의 그림에서 단위 전지내의 온도는 전극면에서 발생한 열량이 유동에 의해서 출구 쪽으로 전달되어 가는 것을 확인할 수 있고, 단위 전지의 오른쪽 부분은 전극면이 없어서 반응하지 않고 유동이 바로 흘러가 온도가 상대적으로 낮은 bypass region의 효과를 볼 수 있다. 단위 전지의 위쪽

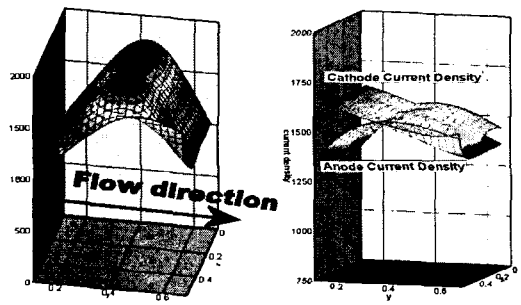
Cathode는 발열반응, 아래쪽 Anode는 흡열반응을 하게 되지만 매질의 충분한 열전달 효과로 온도차이는 별로 없음을 알 수 있다.

3.2.2 단위 전지의 압력 분포

Fig. 5 (b)의 압력 분포 그림에서는 입구 쪽의 static pressure가 높게 나타나는 것을 확인할 수 있고, 입구로 들어온 유량이 출구로 빠져나가는 모습을 유선분포를 통해 도시함으로써 유동분배가 잘 이루어지고 있음을 확인할 수 있다. Table 1에서와 같이 Anode channel의 유량이 Cathode쪽보다 적어서 Anode channel에서의 압력이 Fig. 5 (b)의 Cathode 쪽 압력 값보다 작게 나타나는 것도 계산을 통하여 확인할 수 있다.

3.3 단위 전지의 전류밀도

유동장과 온도장, 그리고 화학종 방정식을 이용하여 몰농도 등의 수치를 구하게 되면 전기-화학적인 상관식 (11)을 이용하거나 몰분압에 관한 상관식 (10)을 이용하여 전류밀도를 구할 수 있다. Fig. 6은 단위 전지의 두 가지 방법의 전류밀도 분포를 3차원으로 보여준다.



(a) (b)

Fig. 6 Current densities of MCFC unit cell

Fig. 6 (a)는 식 (11)을 이용하여 cell voltage가 일정할 때 유동방향에 따라 전류밀도의 구배가 나타나는 결과를 보여주고 있고, (b)는 식 (10)을 이용하여 계산한 Cathode와 Anode의 전극면에서의 전류밀도를 각각 보여주고 있는데, 각각의 결과가 서로 차이를 보이고 있어 그 원인 규명이나 해결방법이 앞으로의 연구과제라 생각된다.

5. 결 론

MCFC 단위 전지 해석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

(1) 실제 stack model에서는 관찰할 수 없는 연료전지 Cathode와 Anode channel의 몰농도의 변화와 유동을 해석할 수 있고 단위 전지 내부의 온도분포를 표현함으로써 국부적인 열변형을 유추할 수 있으며 압력 분포 결과를 통해 Cathode와 Anode의 입구와 출구 manifold 설계의 유효성을 판단할 수 있다.

(2) 전기-화학적인 상관식과 몰분압을 통한 상관식을 이용하여 단위 전지 내부의 국부적인 전류밀도 분포들을 계산하였으나 두 가지 모델이 잘 일치하지는 않았으며, 실제적인 모델링을 위해서는 부가적인 연구가 필요하다고 생각된다.

(3) 전극에서의 전기-화학적인 반응모델이 확실히 정립되지 않아서 전극면 경계조건으로 문제를 접근하였기 때문에 아직 개선할 부분이 많이 남았지만, 유동분포와 열전달 해석에서는 만족할 만한 결과를 얻었고 다른 여러 연료전지로의 적용이 가능함을 확인할 수 있다.

참고문헌

[1] V. Sampath, A.F Sammells, J.R. Selman, "Aperformance and current distribution model for scaled-up molten carbonate fuel cells", Electrochem. Soc. 127 (1) (1980) 79-85.

[2] H. Hirata, T. Nakagaki, M. Hori. "Effect of gas channel height on gas flow and gas diffusion in a molten carbonate fuel cell stack", Journal of Power Sources, Vol 83, (1999), pp 41-49.

[3] J. H. Koh, B. S. Kang, H. C. Lim. "Effect of various stack parameters on temperature rise in molten carbonate fuel cell stack operation", Journal of Power Sources, Vol 91,(2000), pp 161-171.

[4] 유동렬, "사다리꼴 지지대를 갖는 연료전지 전극판 사이의 3차원 유동 해석", 한국 과학 기술원 석사학위논문, (1999).

[5] 박중열, "화학반응을 고려한 MCFC 단위전지 내의 3차원 열 및 유체 유동해석", 한국 과학 기술원 석사학위논문, (2002).