

## 비정상상태 MCFC의 초기적 거동

이예로, 정귀영, 임희천\*, 남석우\*\*, 홍성안\*\*  
 홍익대학교 화학공학과, 한전전력연구원\*  
 한국과학기술연구원 전자·연료전지 연구센터

## The initial behavior of unsteady state Molten Carbonate Fuel Cell

Ye-Ro Lee, Gui-Young Chung, Hee-Chun Lim\*,  
 Tae-Hoon Lim\* Suk-Woo Nam\*\*, Seong-Ahn Hong\*\*  
 Dept. of Chemical Engineering, Hongik University, KEPRI\*,  
 Battery & Fuel Cell Research Center, KIST\*\*

서론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell)를 가동시키기 위해서는 green sheet 상태로 장착한 매트릭스와 탄산염판 및 전극들을 열처리하여 성형과정에서 사용된 가소제, 결합제 등을 제거하는 동시에 산화 및 환원과정을 거쳐 전지 작동에 적절한 상태로 만들어야 하는데, 이러한 일련의 과정을 전처리라 부르는데 전처리 조건에 EK라 전지의 성능이 결정되는 매우 중요한 과정이다. 이러한 연료전지내의 전기화학반응과 전해질판내의 이온 이동, 전극내 전자 이동에 따른 저항은 국부적인 열을 발생시켜 전지내의 온도 분포가 불균일하게 되는데, 이로 인해 불균일한 전기화학반응, 열응력, 전해질의 증발 재료의 부식 등을 발생시켜 전지내의 성능이 급격히 감소되므로 전지내의 국부적으로 과열 부분이 없는 균일한 온도 분포를 얻는 것이 중요하다[1]. 이에 본 연구에서는 정상상태에서의 용융탄산염 연료전지 내의 온도분포와 전류밀도 분포, 전지내의 반응에 대한 연구가 행해졌다[2,3]. 그러나 실제 전지의 운전에서는 전지의 전처리과정에서의 온도 상승과 이 때 일어나는 반응들도 전지의 성능과 변수에 영향을 미치게 되므로 시간의 변수에 따른 전지내부의 전기화학 반응의 변화와 온도분포, 전지 내부의 전류밀도 분포 등의 변화를 살펴볼 필요가 있다. 본 연구에서는 전처리 과정에서 히터와 가스 주입 입구 온도를 상승시킬 때의 열전달이 고르게 되는지에 대한 연구도 행해질 필요가 있다. 그러므로 본 연구에서는 비정상상태의 조건에서 단위 전지의 수치모사를 수행하여 시간의 변수에 따른 전지내의 온도 분포, 전류밀도 분포, 전기화학반응과 수성가스 전이반응의 변화에 따른 가스 조성의 변화를 살펴 보고자 한다.

이론

기본적인 물질 수지식과 에너지 수지식은 아래와 같다. 비정상상태의 물질, 에너지 수지식은 기존의 식에 시간에 대한 변화항을 추가하여 구할 수 있다. 음극 가스(연료 가스)의 물질수지식에는 각 부분에서의 조성의 변화와 수성가스 전이반응 속도, 음극에서의 전기화학반응으로 인한 가스의 전이등이 포함된다. 결과적으로 시간에 대한 음극 가스의 농도의 변화량에 관한 항이 포함되는 비정상상태의 연료가스의 물질 수지식은 식 (1)와 같이 표현될 수 있다[4].

$$-\frac{\partial n_{a,i}}{\partial x} + \nu_{a,i} \frac{i\Delta x\Delta y}{2F} + \nu_{s,i} n_s = \Delta x\Delta y b_g \frac{dC_{a,i} x_i}{dt}$$

(1)

여기서,  $\nu_{a,i}$  는 음극 가스의 전기화학반응의 화학양론적 계수이고,  $\nu_{s,i}$  는 수성가스 전기반응의 화학양론적 계수이다.  $C_{a,i} x_i$ 는 각 가스 조성의 농도 이다.

산화제 가스의 물질수지식은 입구와 출구에서의 가스 조성과 양극(cathode)에서의 전기화학반응으로 인한 가스의 물질전달과 시간에 대한 양극 가스의 변화량이 포함되어 식(1)과 같이 나타내어진다.

$$-\frac{\partial n_{c,k}}{\partial x} + \nu_{c,k} \frac{i(\Delta x\Delta y)}{2F} = \Delta x\Delta y b_g \frac{dC_{c,k} x_{c,k}}{dt} \quad (2)$$

여기서,  $C_{c,k} x_{c,k}$ 는 양극 가스의 농도이다.

양극과 음극 가스의 물질수지식에서 가스의 몰유속  $n_{c,k}$ ,  $n_{a,k}$  를 구하기 위해 수소 가스 이용률과 양극가스 이용률을 도입하였다. 양극 가스의 이용률을  $U_a$ . 또는  $U_c$ 라 할때, 단위 격자의 출구 부분에서의 몰유속은 식 (2)과 같이 표현된다.

$$n_{H_2,i} = n_{H_2,i-1} \left(1 - e^{-\frac{\ln U_a}{N}}\right)$$

(3)

여기서,  $N$ 은 유한요소 계산에서의 단위격자의 개수이고,  $n_{H_2,i}$ 는 단위 격자를 나오는 수소 가스의 몰유속이고,  $n_{H_2,i-1}$ 는 단위격자 입구에서의 수소가스 몰유속이다. 마찬가지로 양극가스에서의 단위 격자를 빠져나가는 가스의 몰유속은 산소와 이산화탄소의 이용률을 이용하여 식 (3)에 각각의 이용률  $U_{O_2}$ ,  $U_{CO_2}$ 를 대입하여 구하면 된다.

또한 분리판, 전극-전해질판, 각 가스의 에너지 수지식은 다음과 같이 표현될 수 있다. 수치모사에 사용된 에너지 수지식은 앞서 이용된 식들을 그대로 사용하였다 [5,6]. 단, 음극 가스에 대한 에너지 수지식에는 수성가스 전이반응에 의한 생성열이 포함된다.

## 수치모사

물질수지 및 에너지 수지의 모든 식들은 무차원 식으로 바꾼 후 유한차분법으로 계산하여 비정상상태의 연료전지 내 전류밀도, 온도분포, 출력 및 각 가스의 전환율 등을 얻는 것이 본 연구의 목적이다. 비정상상태에서의 위에 해당하는 식을 계산하기 위한 흐름도는 Fig. 1에 나와 있다.

시간  $t$ 가 0일 때, 단위 전지 내부의 가스의 농도와 각 가스의 조성은 0으로 하고, 전지 내 내부의 온도는 923K으로 하였다. 양극과 음극 가스의 시간에 따른 농도변화를 계산하기 위해서는 우선 몰유속을 알아야 한다. 여기서 유속을 계산하기 위해서 가스의 이용율을 대입하였다. 음극 가스의 경우 수소가스의 이용율이 실험 자료로부터 0.4인 것을 감안하여 전지의 각 부분에서 수소의 소모량을 0.4로 하여 수소의 출구 유속을 입구 유속으로부터 계산하였다. 음극 가스는 수성가스 전이반응이 포함되므로 가스가 주입되면 빠른 속도로 가스가 평형 상태에 도달함에 따라 수성가스 전이반응 평형상수( $K_s$ )를 이용하여 수소 외에 다른 가스의 전환율을 계산하여 단위 격자를 빠져나가는 가스 조성의 몰유속을 계산할 수 있다. 이렇

계 계산된 몰유속으로 전체 음극 가스의 몰유속을 계산한다.

식 (1)로부터  $t + \Delta t$  시간의 음극 가스의 농도( $C_{ai,j}$ )와 가스의 조성( $X_{H_2i,j}, X_{H_20,i,j}, X_{CO_2,i,j}, X_{CO,i,j}$ )을 계산할 수 있다. 양극 가스의 경우 음극 가스와 달리 반응의 평형에 따른 기준되는 값이 없으므로 산소와 이산화탄소의 산화가스 이용률을 가정하여 식 (2)로부터  $t + \Delta t$  시간의 양극 가스의 농도( $C_{ci,j}$ )와 가스의 조성( $X_{O_2,i,j}, X_{CO_2,i,j}$ )를 계산한다. 이렇게 계산된 값으로 전류밀도를 구하고 시행오차법을 이용하여 전류밀도 분포를 얻게 된다.

위의 과정이 끝나면 시간  $t + \Delta t$ 에서의 연료전지의 온도분포와 가스의 조성변화, 전류밀도 분포를 구하게 된다. 위의 과정을 반복하여 시간의 변화에 따른 전지의 수치모사를 구할 수 있다. 이 과정에서 이전의 모델링 과정에는 필요하지 않았던 연료가스와 산화제 가스의 이용률이 사용되는데 이들은 실험 결과로부터 제공받아야 할 것이다. 비정상상태에서는 가스의 이용률이 시간에 따라 변화하므로 처음 연료전지를 가동시킬 때의 실험자료가 있어야 정확한 수치모사가 가능하리라 사료된다.

참고문헌

1. T. Shinoki, M. Matsumura, A Sasaki : IEEE Trans. Energy conversion., 10(4), 722(1995).
2. M. H. Kim, H. K. Park, G. Y. Chung and S. A. Hong. *J. Power source*, 103, 245-252(2002).
3. H. K. Park, Y. R. Lee, G. Y. Chung and S. A. Hong. *J. Power source*, 104, 140-147(2002).
4. Wei He. "Dynamic simulations of molten carbonate fuel-cell system", Delft Univ. Press, 68(2000).
5. Ahn, Y. J., Chung, G. Y., Ju, J. B., Nam, S. W., Oh, I. H., Lim, T. H., Hong, S. A.: *HWAHAK KONGHAK*, 32(6), 830(1994).
6. Kim, T. J., Ahn, Y. J., Ju, J. B., Chung, G. Y., Nam, S. W., Oh, I. H., Lim, T. H., Hong, S. A. : *Energy Eng. J*, 4(3), 354(1995).

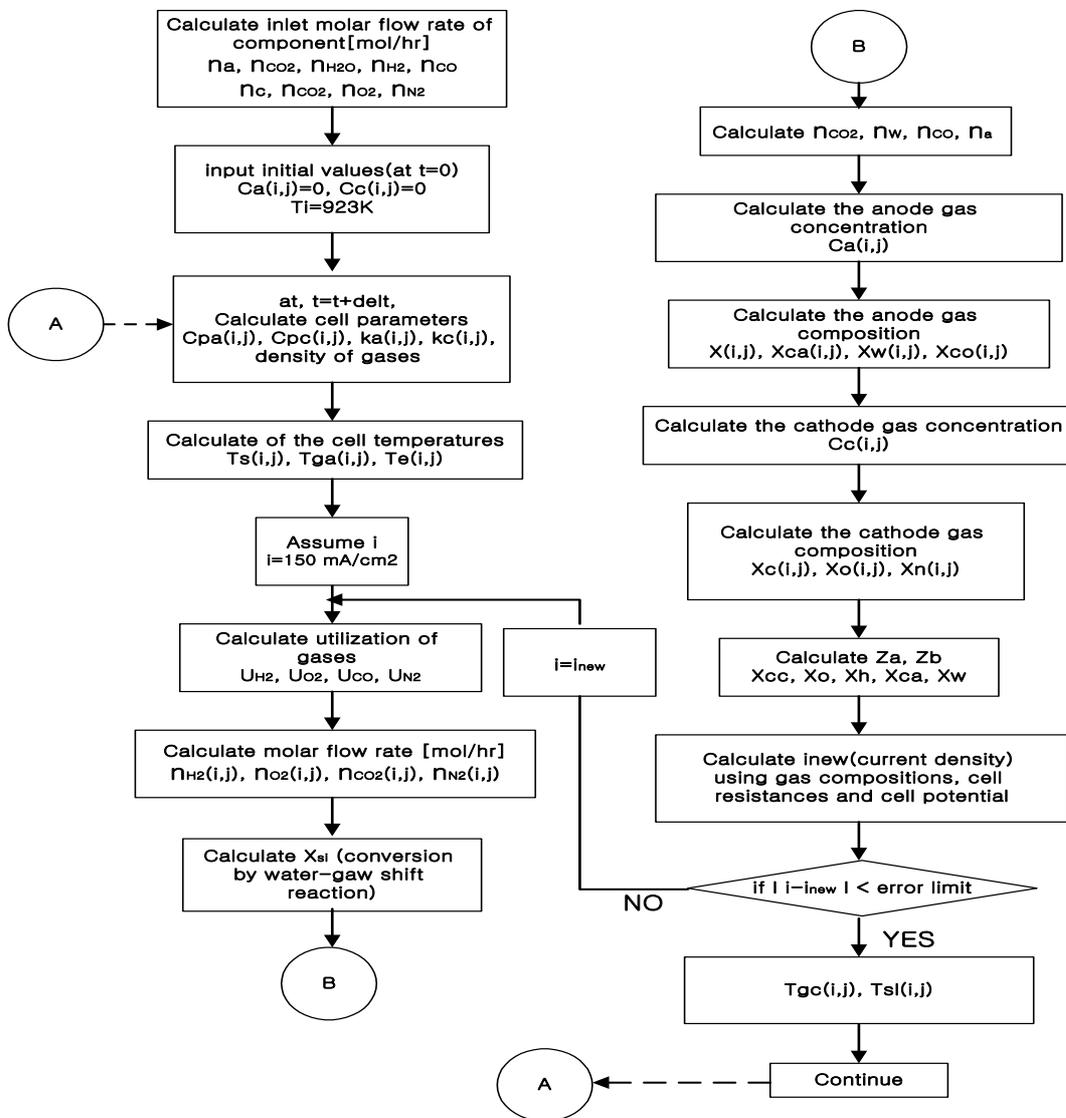


Fig. 1. Flow chart for the numerical analysis of the unsteady-state MCFC.