

용융탄산염 연료전지의 운전변수가 성능에 미치는 영향에 대한 수치모사와 실험치와의 비교

안영주 · 정귀영[†] · 주재백 · 남석우* · 오인환* · 임태훈* · 홍성안*

홍익대학교 공과대학 화학공학과
*한국과학기술연구원 화공연구부
(1995년 1월 7일 접수, 1995년 4월 18일 채택)

Numerical Modeling of Effects of Operating Variables of MCFC on the Cell Performance and Comparisons with Experimental Data

Young-Joo Ahn, Gui-Yung Chung[†], Jae-Back Ju,
Suk-Woo Nam*, In-Hwan Oh*, Tae-Hoon Lim* and Seong-Ahn Hong*

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University
*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology
(Received 7 January 1995; accepted 18 April 1995)

요 약

용융탄산염 단위연료전지에서 등온가정하에서 운전변수가 성능에 미치는 영향을 모사하기 위한 수학적 모델이 제시되었다. 문헌상의 음극저항식 중 아레니우스 상수에 2배를 하여 계산된 총괄저항값은 실험치와 일치하였다. 이 결과를 기초로 하여 전류밀도, 가스이용률(즉 유속), 가스조성, 전지온도가 성능에 미치는 영향에 대한 수치모사와 실험치[1]를 비교 연구하였다. 등온모델에서 운전변수가 전압, 출력 등의 성능에 미치는 영향에 대한 수치모사 결과는 실험치와 잘 일치하였다.

Abstract—A mathematical model is proposed to simulate the effect of variables on cell performances of molten carbonate unit fuel cell at the constant temperature. Values of the total cell resistance calculated with twice of the Arrhenius constant in the equation of anode resistance, presented in the reference, agreed well with experimental data. On the basis of these results, numerical calculations of the effects of current density, the gas utilization(i.e. flow rate), gas compositions, and cell temperature on the cell performances were compared with experimental data[1]. At the constant temperature, numerical calculations of the effects of operating variables on the cell performances, such as voltage and power, were agreed well with experimental data.

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC)에 대한 연구가 진행되면서 모델링에 대한 관심이 문헌을 통해 발표되기 시작한 것은 MCFC의 응용

및 상업화를 고려하기 시작한 '80년대 들어서면서부터이다. '80년대 초에 발표된 모델링연구는 규모확장시의 간단한 작동모사나 전해질의 조성에 따른 전극에서의 반응속도 연구 등으로 여러 운전변수들에 대한 연구가 행해졌다. 그리하여 Sampath와 Sammels[2]는 작은 규모

Table 1. Dimensions of the fuel cell used in the numerical analysis

Length (L)	10 cm
Width (W)	10 cm
Thickness:	
separate plate	0.2 cm
gas channel	0.2 cm
anode electrode	0.07 cm
electrolyte plate	0.1 cm
cathode electrode	0.06 cm

Table 2. Flow rates and compositions of anode and cathode gases at reference conditions

	Flow rates(ϕ , cm ³ /hr)	Compositions
anode gas	24000	H ₂ 0.8 CO ₂ 0.2
cathode gas	24000	O ₂ 0.33 CO ₂ 0.67

전지의 분극특성으로부터 큰 규모 전지의 성능을 예견할 수 있는 모델을 제시하였다. '80년대 중반 이후에는 연료전지의 재질이나 최적운전조건 등이 밝혀져 이러한 조건하에서의 반응속도론, 전극의 기공구조 등에 관한 연구가 행해졌다. 그리하여 Selman 등[3, 4]은 용융탄산염 연료전지의 양극과 음극에서의 반응을 유효단계로 가정하여 세운 수학적 모델과 실험결과로부터 전극반응을 유추하였다. 또한 본 연구팀은 등전압하에서 연료전지 내의 온도분포를 예견하는 수학적 모델을 제시하였다[5].

본 연구에서는 전지가 등온에서 작동된다고 가정할 때 단위 연료전지의 성능을 예견할 수 있는 모델을 제시하였고, 운전변수가 단위전지 성능에 미치는 영향에 대한 수치모사를 수행하여 그 결과를 실험치[1]와 비교하였다. 실험에서 사용된 Anode 전극은 Ni-10%Cr, cathode 전극은 lithiated NiO, 전해질 matrix는 γ -LiAlO₂, 전해질로는 62/38의 몰비의 Li₂CO₃/K₂CO₃가 사용되었다. 단위전지의 실험장치 및 전처리, 실험방법 등은 이미 발표된 논문[1]에 나타나 있고, 주요한 변수값들은 Table 1과 2에 열거되어 있다.

2. 모델의 설정

2-1. 용융탄산염 연료전지

고온작동형으로 높은 발전 효율을 얻을 수 있는 용융탄산염 연료전지는 기본적으로 다공성인 음극 및 양극, 전해질인 용융탄산염을 지지하는 전해질판으로 구성

Table 3. Equilibrium compositions in the fuel cell calculated with equilibrium constants and the reversible potentials at different temperatures[6]

Parameters	Temperature[K]		
	800	900	1000
K _w *	0.2474	0.4538	0.7273
P _H **	0.669	0.649	0.634
P _{H₂} **	0.088	0.068	0.053
P _{CO₂}	0.106	0.126	0.141
P _{H₂O}	0.137	0.157	0.172
E[V]***	1.155	1.143	1.133

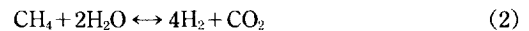
*Equilibrium constant(K_w) for water-gas shift reaction.

**P[atm] is the equilibrium partial pressure from the water-gas shift reaction when the inlet gas composition is 77.5% H₂/19.4% CO₂/3.1% H₂O at 1 atm.

***Cell potential calculated using Nernst equation when the cathode gas composition is 30% O₂/60% CO₂/10% N₂.

되어 있다. 그리고, 두 전극 중 양극에서는 CO₃²⁻를 생성하는 산소의 환원반응이 일어나고, 음극에서는 CO₃²⁻를 소모하는 수소의 산화반응이 일어난다. 양극에서 만들어진 CO₃²⁻는 전해질을 통하여 확산, 전달되어 음극 반응에 참여하고, 산화에 의해 음극에서 생성된 전자는 외부회로를 통해 양극으로 전달되어 환원반응에 참여한다[5].

수소외에 일산화탄소와 메탄이 연료로서 사용될 수가 있는데 이는 음극전극에서 수성가스 전이반응과 메탄 개질반응에 의해 수소가 생성되기 때문이다.



수성가스 전이반응은 온도의 함수로서 Table 3[6]을 이용하여 계산하였다. 전극에서의 전기화학 반응 외에도 전극의 기공을 통한 기체의 확산, 전극의 표면을 적시고 있는 전해질에의 기체의 용해, 전해질 내에서 반응물질의 이동과 같은 여러 물질전달 현상이 연료전지에 포함된다.

용융탄산염 내의 전기화학반응에 의해 얻어지는 전지의 기전력 E°는 다음과 같이 계산된다.

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} \quad (3)$$

여기서 온도변화에 따른 표준 Gibbs 자유에너지 ΔG° 는 다음의 식에서 얻어진다[7].

$$\Delta G^{\circ} = -RT \left(\frac{28592.7}{T} - 1.5985 \ln T + 0.3875 \times 10^{-3} + \frac{7575}{T^2} + 5.2165 \right) \quad (4)$$

여기서 R은 기체상수이고, T는 온도로서 단위는 K이다. 그리고 식 (3)에서 얻어지는 전지의 표준 기전력 E° 로부터 용융탄산염 연료전지가 낼 수 있는 평형기전력 즉 개로전압은 온도와 분압, 즉 조성의 함수로서 다음의 Nernst식으로부터 계산된다.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5} P_{CO_2,c}}{P_{H_2O} P_{CO_2,a}} \right) \quad (5)$$

2-2. 가정

연료전지의 수치모사를 위하여 다음과 같은 사항들을 가정하였다. 연료전지는 정상상태하에서와 등온하에서 작동된다. 음극가스와 양극가스는 가스의 두께가 얇기 때문에 가스유통로에서 channel의 두께방향으로는 조성이 일정하다고 가정하였다.

2-3. 물질수지

정상상태하에서 음극가스인 수소와 양극가스인 산소에 대한 물질수지식은 각각 다음과 같다.

$$\frac{P}{RTW} \Phi_a^{\circ} X_H^{\circ} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{i}{2F} \quad (6)$$

$$\frac{P}{RTL} \Phi_c^{\circ} X_O^{\circ} \frac{\partial \mu}{\partial y} = \frac{i}{4F} \quad (7)$$

이들 식에서 음극에서의 수소와 양극에서의 산소의 입구로부터 그 지점까지의 전환율 λ , μ , 입구에서의 가스의 조성 X_i° 를 이용하여 연료전지 임의의 지점에서의 수소와 산소의 조성이 구해진다. 기타 다른 반응가스의 생성되거나 소모되는 양은 수소가스의 소모량과 전지 내의 전기화학 반응식에 따른 양론관계로부터 구해진다[5].

2-4. 운전전압

전지의 기전력 V는 다음식으로 표현된다[2].

$$V = (V_{cN} - V_{aN}) - iZ \quad (8)$$

이 식 중에 포함된 각 변수는 다음과 같이 계산된다.

첫째, 음극전위 V_{aN} 과 양극전위 V_{cN} 은 Nernst식에 의해 표준 전극전위 V° 와 각 성분의 조성 X_i 로부터 계산된다[2, 5].

둘째, 수소가스 소모량에 따라 발생하는 국부전류 i 는 Faraday법칙으로부터 계산된다[5].

셋째, 과전압 η 는 전류와 과전압의 선형관계라는 가정에 의해 다음과 같이 전류와 분극저항의 곱으로 표시된다[2].

$$\eta_a = i_a Z_a = i Z_a \quad (9)$$

$$\eta_c = i_c Z_c = -i Z_c \quad (10)$$

그런데 식 (9)와 (10)의 분극저항값(Z_a , Z_c)은 가스의 조성 and 반응온도의 함수로써 Selman 등[3, 4]에 의해 다음과 같이 보고되었다. Selman[3]은 다음의 식을 먼저 발표하였다.

$$Z_a = 0.4567 \times 10^{-7} (P_{H_2})^{-1.801} (P_{CO_2})^{-1.480} (P_{CO})^{1.533} \exp \left(\frac{13140}{T} \right) \quad (11)$$

$$Z_c = 7.504 \times 10^{-6} (P_{O_2})^{-0.43} (P_{CO_2})^{-0.09} \exp \left(\frac{9361}{T} \right) \quad (12)$$

그 후 Yuh와 Selman[4]은 근사적으로 수성가스 전이 반응을 고려하지 않은 다음의 식을 발표하였다.

$$Z_a = 2.27 \times 10^{-5} (P_{H_2})^{-0.42} (P_{CO_2})^{-0.17} (P_{H_2O})^{-1.0} \exp \left(\frac{6435}{T} \right) \quad (13)$$

$$Z_c = 7.504 \times 10^{-6} (P_{O_2})^{-0.43} (P_{CO_2})^{-0.09} \exp \left(\frac{9298}{T} \right) \quad (14)$$

넷째, ohmic 전지저항과 분극저항의 합인 식 (8) 중의 전지의 유효저항 Z는 다음과 같이 표시된다[2].

$$Z = R_{ohm} + \frac{\eta_a}{i} - \frac{\eta_c}{i} \quad (15)$$

여기서 ohmic 전지저항값은 온도의 함수인 κ_L [8]을 포함하는 다음의 식에 의해 계산된다[9].

$$R_{ohm} = Z^{\circ} \frac{\kappa_L^{\circ}}{\kappa_L} \quad (16)$$

$$\kappa_L = 37 \exp \left(\frac{-3016}{T} \right) \quad (17)$$

Nernst식에 따른 V_{aN} 과 V_{cN} [2, 5], 그리고 식 (15)를 식 (8)에 대입하면 전압 V는 다음과 같은 전류밀도 i , 각 가스성분의 초기조성 X_i° , 전환율 λ 와 μ , 전체저항 Z, 온도 T의 식으로 얻어진다.

$$V = (V_c^{\circ} - V_a^{\circ}) + \frac{RT}{2F} \left[\ln \left(\frac{X_c^{\circ} (X_O^{\circ})^{1/2} X_H^{\circ}}{X_W^{\circ} X_a^{\circ}} \right) \right]$$

$$+ \ln \left\{ \frac{(1-\mu)^{1/2} \left(1 - 2\mu \frac{X_{O^{\circ}}}{X_{C^{\circ}}} \right) (1-\lambda) (1 + \lambda X_{H^{\circ}})}{(1-3\mu X_{O^{\circ}})^{3/2} (1 + \lambda X_{H^{\circ}}) \left(1 + \lambda \frac{X_{H^{\circ}}}{X_{C^{\circ}}} \right)} \right\} - iZ \quad (18)$$

3. 결과 및 고찰

용융탄산염 연료전지 수치모사로 등온하에서 전류밀도, 가스유속, 가스조성, 전지온도가 전압이나 전지성능에 미치는 영향에 대해 연구하였고, 이 수치모사 결과를 실험치[1]와 비교하였다. 수치모사에 사용된 변수는 식 (6), (7), (18) 중의 전압(V), 전류밀도(i), 음극가스와 양극가스의 유속(ϕ_o , ϕ_c), 온도(T) 등 5개이다. 전압을 제외한 나머지 변수를 변환시키며 식 (18)에 대입하여 전지의 성능 즉 전압에 대해 연구하였다.

3-1. 아레니우스 상수값의 결정

전기화학반응에 따른 식 (9), (10)의 양극과 음극의 분극저항값은 Selman 등[3,4]이 제시한 관계식을 이용하여 계산하였다. 양극과 음극의 저항값을 가스성분의 분압과 온도의 함수로서 식 (11)-(14)에서 계산하여 실험치와 비교하여 본 결과 실험치와 일치하지 않았다. 여기서 실험치와 이론치가 일치하지 않는 것은 여러 변수의 영향이 포함되었으리라 예측된다. 즉 제조한 전지의 전극의 공극률, 표면적, 평균기공길이, 두께와 전해질판의 두께 등 여러 가지 물리적 특성이 변수로 포함되었으리라 예측되나 이들의 영향을 정확하게 식 중에 포함시키는 것은 불가능하였다. 그리하여 본 연구에서는 식 (11)-(14)를 변형시켜 실험치와 일치시키고자 하였다. 이들 식 중에서 변화시킬 수 있는 부분은 아레니우스 상수, 반응차수, 활성화 에너지인데 그 중에서 반응차수는 농도, 활성화 에너지는 온도의 영향을 받는 인자이다. 이 중 온도의 영향을 받지 않는 아레니우스 상수를 조정인자로 삼아 모델계산치와 실험치를 일치시켰다.

아레니우스 상수를 변화시켜 가면서 모델계산치와 전류-전압관계에 대한 실험치를 비교한 그래프가 Fig. 1이다. Selman 등[3,4]에 의해 제시되어진 음극저항값에 대한 식 (11)에서 아레니우스 상수값의 1.5배에서 2배를 사용하였을 때 모사결과가 실험치와 잘 일치하였다. 아레니우스 상수를 변화시키면서 이용률-전압에 대한 실험치와 비교해 본 결과가 Fig. 2이다. 물질수지식인 식 (6)과 (7)에서 보듯이 이용률과 입구유속은 반비례하므로 이용률을 증가시킨다는 것은 유속을 감소시킨다는 의미이다. Fig. 1에서와 마찬가지로 이 그래프에서도 1.5배에서 2배의 아레니우스 상수값을 사용하였을 때의

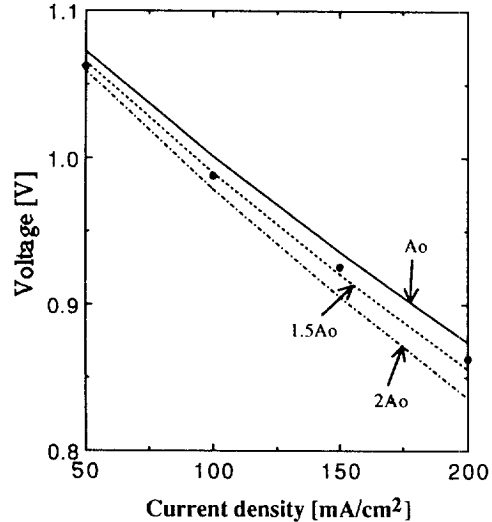


Fig. 1. Changes of the voltage with the current density at different Arrhenius constants ($A_0 = 0.4567 \times 10^{-7} [\Omega \text{ cm}^2]$) of Eq. (11).

—, ---, ·····, numerical calculations; ●, experimental data[1].

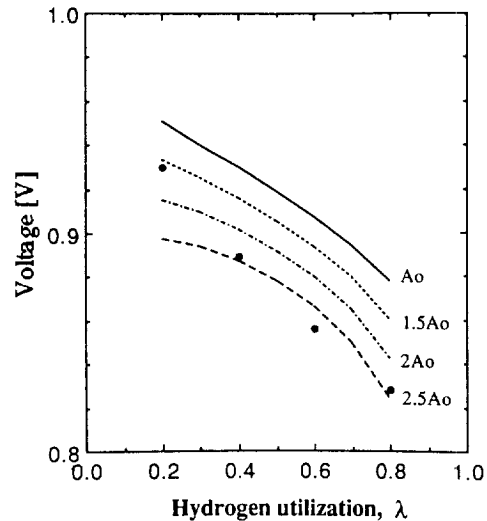


Fig. 2. Changes of the voltage with the hydrogen utilization at different Arrhenius constants ($A_0 = 0.4567 \times 10^{-7} [\Omega \text{ cm}^2]$) of Eq. (11).

—, ---, ·····, numerical calculations; ●, experimental data[1].

수치모사결과가 실험치와 잘 일치하였다. Fig. 1과 2의 결과로부터 Selman에 의해 제안되어진 음극저항값에 대한 식 (11)의 아레니우스 상수에 2배를 해준 식을

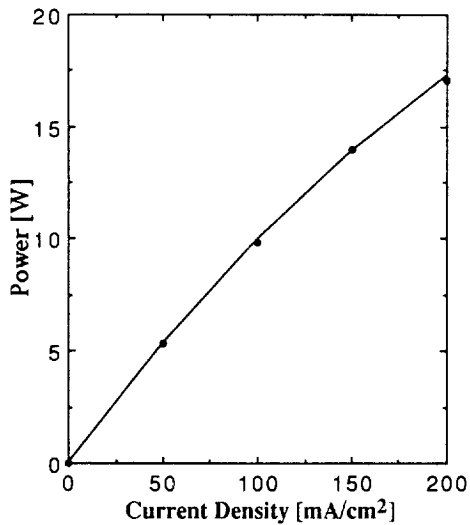


Fig. 3. Changes of the power with the current density at H_2/CO_2 , 80/20(sccm), O_2/CO_2 , 33/67(sccm). —, numerical calculations; ●, experimental data[1].

본 연구의 수치모사에 사용하였다.

3-2. 단위전지의 전류-전압특성

전지의 성능은 전류-전압의 관계에 의해 정해진다. 전류밀도 변화에 따른 전압과 출력의 변화가 Fig. 1과 3에 각각 나타나 있다. 전압과 출력에 대한 수치모사 결과는 실험치와 잘 일치하였다. 전류밀도 증가에 따른 전해질의 ohmic저항에 의한 전압손실의 증가로 주어진 전류밀도 구간에서 전압은 전류밀도에 대해 거의 선형적으로 감소하고 있다. 또한 양극과 음극의 분극에 의한 전압손실은 가스의 조성이 고정된다면 전류밀도변화에 따라 거의 선형적으로 변화하기 때문에 이와 같은 현상이 나타나는 것이다. 반면에 출력은 전류밀도가 증가함에 따라 증가하였다. Fig. 1에서와 같이 전류밀도가 증가할 때 ohmic저항 감소에 의해 전압이 감소하나 Fig. 3에서와 같이 전지의 출력이 증가하는 것은 전류밀도 제곱의 증가율이 전압의 감소율보다 크다는 것을 의미한다. 전압이 전류밀도의 일차함수로 표시되고 전압과 전류의 곱인 출력은 전류밀도의 이차함수로 표시되기 때문이다. 그러므로 전류밀도를 증가시킨다면 전류밀도-출력의 그래프는 포물선의 형태가 됨을 유추할 수 있다.

3-3. 가스이용율(유속)의 영향

연료전지의 성능에 관계되는 운전조건으로 반응온도, 압력, 입구에서의 가스의 조성과 가스의 이용률 등이 있는데, 이 중 중요한 것은 음극가스와 양극가스의 이

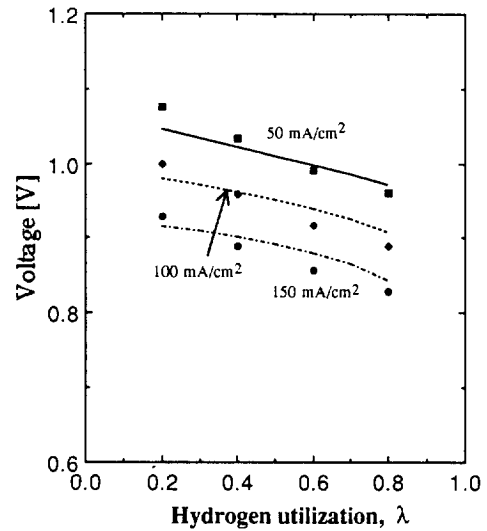


Fig. 4. Changes of the voltage with the H_2 utilization at different current densities and O_2 utilization, $\mu = 0.43$.

—, ---, ·····, numerical calculations; ■ ◆ ●, experimental data[1].

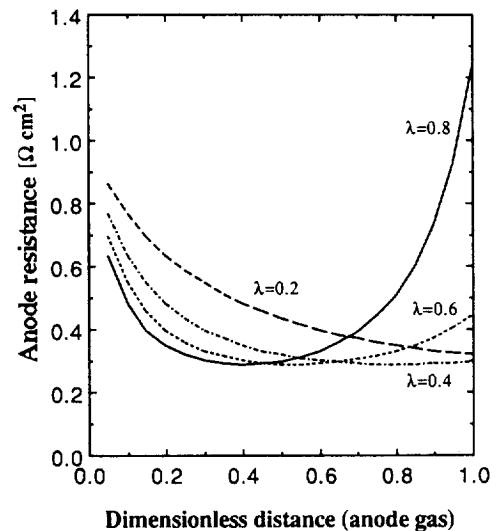


Fig. 5. Changes of the resistance along the direction of the anode gas flow at different H_2 utilizations, λ 's, and O_2 utilization, $\mu = 0.43$.

용률(유속)이다. 가스의 이용률이 높으면 같은 출력의 전기에너지를 얻기 위해 필요한 가스의 양이 상대적으로 적어지므로 경제성 면에서 유리하지만 과도한 전극반응에 의해 과전압이 증가하게 되고, 가스의 이용률이

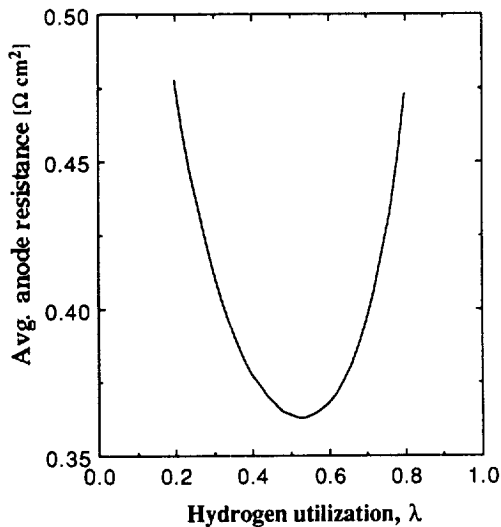


Fig. 6. Changes of the average anode resistance with the H_2 utilization at O_2 utilization, $\mu=0.43$.

낮으면 과전압은 감소하지만 미반응가스의 양이 증가하는 것이 문제점이 된다.

Fig. 4와 7은 음극가스와 양극가스의 이용률에 따른 전지의 전압변화에 대한 그래프이다. 수치모사 결과는 실험치와 잘 일치하였다. 이용률과 유속의 관계는 물질수지식인 식 (6)과 (7)에서 구해질 수 있다. 일정한 산소의 이용률에서 수소의 이용률이 증가되면 Fig. 4에서처럼 전압은 감소하였다. 또한 일정한 산소의 이용률에서 전류밀도가 증가하면 전압은 거의 같은 경향으로 감소하였다.

Fig. 5는 산소의 이용률이 일정할 때 여러 수소이용률에서 음극가스의 흐름방향을 따른 음극에서의 분극저항 값의 변화이다. 음극가스의 출구쪽으로 갈수록 수소가스 이용률의 증가에 따라 출구방향으로 갈수록 수소의 분율이 급격히 감소하므로 저항값이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 입구부근에서 과도한 반응이 일어나게 되어 출구쪽으로 갈수록 수소가스의 결핍현상이 심하게 일어나 전체 전극면적을 골고루 이용할 수 없게 되기 때문이다. Fig. 6에서 음극에서의 평균저항값은 수소의 이용률이 증가함에 따라 감소하다 증가하고 있다. 이는 이용률이 증가함에 따라 유량의 감소에 의해 반응되는 가스의 절대량이 감소하기 때문에 평균저항값이 감소하다가, 수소의 이용률이 0.5 이상에서는 Fig. 5에서와 같이 유량의 감소에 의해 출구쪽으로 갈수록 수소의 분율이 급격히 감소함에 따른 저항값의 증가에 따라 평균저항값이 증가하게 된다. 반면에 Fig. 7에서는 산소의 이용률, μ 를 증가시켜도 전압변화는 거의 일정

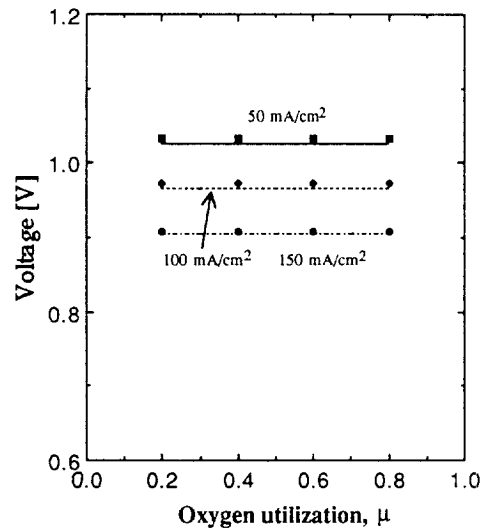


Fig. 7. Changes of the voltage with the O_2 utilization at different current densities and H_2 utilization, $\lambda=0.36$.

—, ---, ·····, numerical calculations; ■ ◆ ●, experimental data[1].

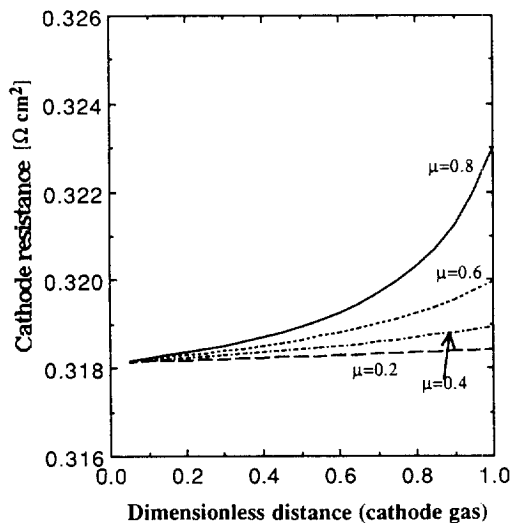


Fig. 8. Changes of the resistance along the direction of the cathode gas flow at different O_2 utilizations, μ 's, and H_2 utilization, $\lambda=0.36$.

함을 볼 수 있다. 일정한 산소이용률에서 전류밀도가 증가함에 따라 전압이 감소하는데 이는 단위 ohmic 저항에 의한 것이다. 또한 Fig. 8에서 유량이 감소할 때 즉 산소이용률, μ 가 증가할 때 양극저항은 증가하기는 하나 그 증가폭이 $0.004 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 매우 작아 전극면적

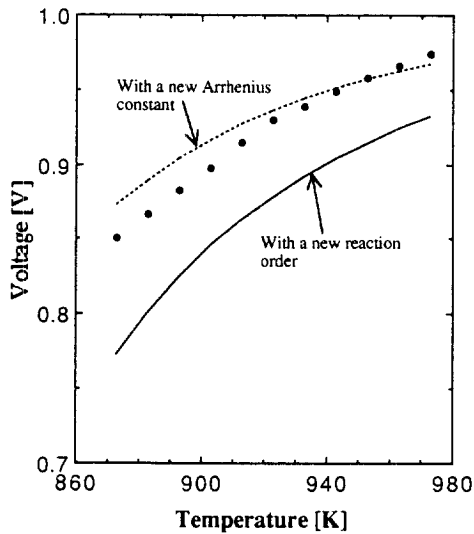


Fig. 9. Changes of the voltage with the temperature at the different reaction constant and O_2 utilization, $\mu=0.43$, H_2 utilization, $\lambda=0.36$, current density, 150 mA/cm^2 .
---, numerical calculation with a new Arrhenius constant; —, numerical calculation with a new reaction order; ●, experimental data[1].

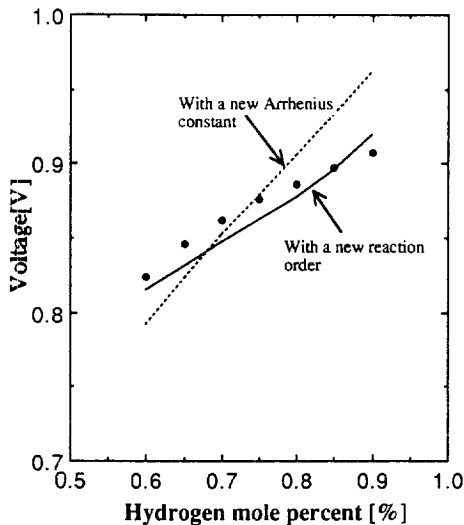


Fig. 10. Changes of the voltage with the H_2 composition at the different reaction rate constant and O_2 utilization, $\mu=0.43$, current density, 150 mA/cm^2 .
---, numerical calculation with a new Arrhenius constant; —, numerical calculation with a new reaction order; ●, experimental data[1].

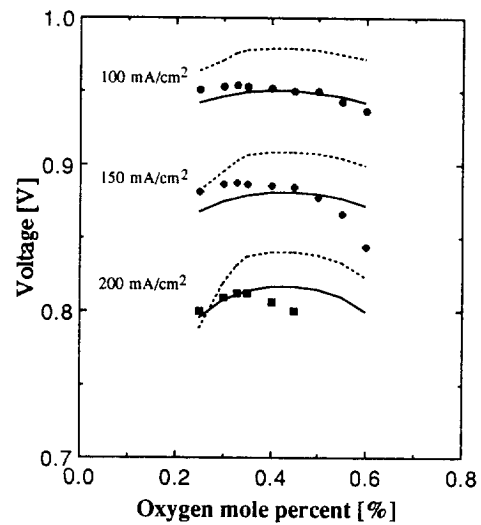


Fig. 11. Changes of the voltage with the O_2 composition at the different reaction constant and H_2 utilization, $\mu=0.36$.
---, numerical calculation with a new Arrhenius constant; —, numerical calculation with a new reaction order; ● ◆ ■, experimental data[1].

이용률의 감소에 의해 나타나는 Fig. 7의 전압변화도 아주 적음을 알 수 있다.

3-4. 온도의존성

용융탄산염 연료전지는 일반적으로 650°C 의 고온에서 작동되는데, 이 반응온도가 성능에 미치는 영향이 매우 커서 중요한 운전변수가 된다. 연료전지의 전압-전류밀도 관계가 내부저항에 따라 선형적으로 변한다면 연료전지는 근사적으로 등온에서 작동한다고 가정할 수 있다 [6].

연료전지가 등온에서 작동한다고 가정하여 전지온도 변화에 따른 반응온도와 전압과의 관계가 Fig. 9에 나타나 있다. 점선으로 나타내진 부분이 아레니우스 상수를 보정하여 얻은 결과이다. 수치모사 결과는 실험치와 잘 일치하였다. 식 (4)에서와 같이 온도가 증가하면 열역학적 평형전압은 감소함에도 불구하고 전지의 전압이 증가하는 것은 온도상승에 따라 전극반응의 속도가 증가하고 용융탄산염의 이온전달 저항이 감소하게 되어 전지의 분극저항값이 감소하기 때문이다.

3-5. 가스조성의 영향

Fig. 10과 11은 음극과 양극가스의 조성에 따른 전압의 변화 그래프이다. 음극가스의 조성을 변화시키는 방법에는 총 유량을 고정시키고 음극가스의 입구조성을

바꾸는 경우와 수소유량을 고정시키고 다른 가스의 유량을 변화시켜 총 유량을 변화시키는 경우의 두 가지가 있는데, 본 연구에서는 총 유량을 고정시키고 음극가스의 입구조성을 바꾸는 경우에 대한 수치모사를 하였다. 점선으로 나타내진 부분이 아레니우스 상수를 보정하여 얻은 계산 결과이다.

Fig. 10에서 음극가스에 대해 계산되어진 결과로 수소분율이 증가함에 따라 즉 이용률을 감소시켰을 때의 전압이 증가하는 경향은 비슷하게 나타났다. 그 이유는 앞에서 언급했듯이 반응성의 감소에 의한 것이다.

Fig. 11은 전류밀도가 일정할 때 전지입구에서의 산소분율에 따른 전압의 변화 그래프이다. 실험치와 비교할 때 산소와 이산화탄소의 비가 1:2인 부근 즉 산소의 몰분율이 33% 정도에서 전지성능이 최대가 되었다. 그 이유는 양극에서의 전극반응이 율속단계로 작용하고 있기 때문에 나타나는 현상이다[1]. 전류밀도에 관계없이 산소와 이산화탄소의 몰비가 1:2인 부근에서 전지의 성능이 최대가 되었고 이러한 경향은 실험치와 잘 일치하였다. 그러나 Fig. 11에서 보듯이 실험데이터와 아레니우스 상수를 보정하여 얻은 계산치는 정확하게 일치하지는 않았다. 그리하여 가스 조성의 영향을 나타내는 부분에 대한 추가적인 고찰이 다음 절에서 수행되었다.

3-6. 반응차수에 대한 고찰

Fig. 10과 11에서와 같이 아레니우스 상수를 변화시켰을 때 수소와 산소조성에 따른 전압변화의 계산결과를 실험치와 잘 일치하지 않았다. 전기화학반응이 포함된 식 (11)과 (12)에서 조성의 영향이 반영된 부분은 조성의 지수로서 반응차수이다. 그래서 Selman 등에 의해 제시되어진 저항식 (11)-(14)에서 아레니우스 상수를 고정하고 반응차수를 변화시켜가면서 실험치와 비교하여 보았다. 저항식 중 양극에서의 산소와 이산화탄소의 반응차수는 두 제안식 (12)와 (14)에서 일치하므로 변화시키지 않았다. 반면에 두 제안식 (11)과 (13)에서 음극에서의 수소와 이산화탄소의 반응차수가 상이하므로 수소와 이산화탄소의 반응차수를 변화시키면서 실험치와 비교해 보았다. Fig. 10과 11에서 실선은 반응차수를 변화시켜 계산하였을 때의 결과이다. 반응차수를 변화시키면서 수소와 산소의 조성변화에 따른 전압과의 관계에 대한 실험치와 잘 일치하는 음극저항값에 대한 식은 다음과 같이 얻어졌다.

$$Z_a = 0.4567 \times 10^{-7} (P_{H_2})^{-1.58} (P_{CO_2})^{-2.07} (P_{CO})^{1.533} \exp\left(\frac{13140}{T}\right) \quad (19)$$

수소와 산소의 조성변화에 따른 수치모사 결과는 아레니우스 상수를 변화시켰을 때 보다는 반응차수를 변화시켰을 때가 실험치와 잘 일치하였다. 그러나 이와 같이 반응차수를 변화시킨 경우는 Fig. 10에서와 같이 온도의 변화에 따른 전압과의 관계에서는 잘 일치하지 않았다. 이는 활성화에너지가 잘 맞지 않기 때문에 일어나는 현상이다. 또한 아레니우스 상수를 고정하고 반응차수와 활성화에너지 두 상수를 동시에 조정하면서 실험치와 비교하여 보았지만 Fig. 9의 반응온도-전압관계와 Fig. 10과 11의 조성-전압관계를 동시에 만족시키는 식 (11) 중의 상수값들은 없었다. 그리하여 전반부에서의 수치모사는 아레니우스 상수를 조정인자로 하여 수행되었다.

4. 결 론

용융탄산염 연료전지의 온도가 일정할 때 운전변수가 성능에 미치는 영향에 대한 수치모사가 행해졌고 또한 실험치[1]와 비교되었다. 음극과 양극저항의 수치모사값을 실험치와 비교해 본 결과 차이가 있었다. 그러나 음극저항값의 아레니우스 상수에 2배를 해 주었을 때 수치모사값과 실험치는 잘 일치하였다. 그리하여 이 새로운 음극저항값으로 수치모사가 행해졌다.

수치모사로 전압-전류밀도 관계, 가스 이용률의 영향, 가스 조성의 영향, 온도의존성에 대해 연구되었다. 전류밀도를 증가시킬 때 전지의 전압은 감소하였고 출력은 증가하였다. 음극에서 수소의 이용률을 증가시킬 때 전극이용률의 감소때문에 저항값이 증가하므로 전지의 전압은 감소하였고, 산소의 이용률을 증가시킬 때 전지의 전압은 거의 영향을 받지 않았다. 전지의 온도를 증가시키면 저항값이 감소하므로 전지의 전압은 증가하였다. 총 유량을 고정시키고 입구조성을 바꾸었을 때 수소의 분율이 증가하면 전지의 전압은 증가하였으며, 양극가스에서 산소의 조성이 33% 부근에서 전지의 성능이 최대가 되었다. 이들의 수치모사 결과를 실험치와 비교해 보았을 때 잘 일치하였다.

감 사

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

사용기호

A_0 : Arrhenius constant
 E : open-circuit voltage [V]

F : Faraday's constant, 96501 C/equiv., 26.8 A·hr/mol
 i_a : anodic current density, (>0) [mA/cm²]
 i_c : cathodic current density, (<0) [mA/cm²]
 L : length of the fuel cell [cm]
 n : number of electrons transferred
 P : pressure [atm]
 R : gas constant, 82.06 cm³·atm/gmole·k, 8.314 J/gmol·k
 R_{ohm} : ohmic cell resistance [Ω]
 T : temperature [k]
 V : cell operating potential [V]
 $V_{a/N}$: equilibrium potential at the anode [V]
 $V_{c/N}$: equilibrium potential at the cathode [V]
 V_a^o : standard anode potential [V]
 V_c^o : standard cathode potential [V]
 W : width of the fuel cell [cm]
 X_i : mole fraction of the gas component i
 x : distance in the direction of anode gas flow [cm]
 y : distance in the direction of cathode gas flow [cm]
 Z : effective cell resistance [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

그리스 문자

η_a : anodic overpotential (<0), [V]
 η_c : cathodic overpotential (>0), [V]
 λ : conversion of hydrogen
 μ : conversion of carbon dioxide
 ϕ : total flow rate of gas [cm³/hr]

하첨자

a : anode
 c : cathode

H : hydrogen
 i : arbitrary component
 O : oxygen
 o : value at the reference conditions
 W : water

상첨자

o : value at the entrance

참고문헌

1. 임태훈, 이갑수, 남석우, 오인환, 홍성안, 임희천 : 화학공학, **32**, 498(1994).
2. Sampath, V. and Sammels, A. F.: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 79(1980).
3. Selman, J. R.: Molten Salt Committee of the Electrochemical Society of Japan, 1988.
4. Yuh, C. Y. and Selman, J. R.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3642(1991).
5. 안영주, 정귀영, 주재백, 남석우, 오인환, 임태훈, 홍성안 : 화학공학, **32**(6), 830(1994).
6. Leo, J. M., Bolmen, J. and Mugerwa, M. N.: "Fuel Cell Systems", Plenum Press, 345(1992).
7. Smith, J. M. and Van Ness, H. C.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill Book Company, 4th Ed., 1984.
8. Wolf, T. L. and Wilemski, G.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 48(1983).
9. Wilemski, G.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 117(1983).
10. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", U. S. Department of Energy, 539(1989).
11. Incropera, F. P. and Dewitt, D. P.: "Introduction to Heat Transfer", John Wiley & Sons Inc., New York, 825(1989).