

직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지(DIR-MCFC)의 성능 및 반응에 관한 수치모사

박정훈 · 이재성 · 정하철 · 김윤성 · 위정호[†] · 임준혁* · 전해수

고려대학교 공과대학 화학공학과

*부경대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 3월 13일 접수, 1998년 10월 8일 채택)

Simulation on the Performance and Reaction of Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell(DIR-MCFC)

Jung Hoon Park, Jae Sung Lee, Ha Chull Chung, Yun Sung Kim, Jung Ho Wee[†],
Jun Heok Lim* and Hai Soo Chun

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pukyong University, Pusan 608-707, Korea

(Received 13 March 1998; accepted 8 October 1998)

요 약

직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지(DIR-MCFC)의 온도, 전류밀도 및 가스 조성 분포와 anode쪽에서의 반응 특성을 고찰하였다. 실험 조건과 가정 조건들은 일정한 두께로 충전된 개질 촉매층이 anode상부에 직접 접촉되는 형태이고, 전지내 연료와 산화제의 흐름은 십자류 형태이며 수증기-탄소비는 2.5, anode상에서의 발열량이 모두 촉매층으로 균일하게 전달되고 메탄-수증기 개질 반응과 수성가스 전환반응은 전 촉매 층에서 평형상태를 유지하는 것으로 간주하였다. 본 모델 수식을 풀 결과 전지내 전극면의 온도는 anode와 cathode의 출구쪽 부분에서 가장 높음을 알 수 있었고, 메탄-수증기 개질 반응은 촉매층 입구로부터 30%지점까지 가장 활발하게 일어나며, 수성가스 전환반응은 전지 입구 50% 지점에서 출구지점까지 활발하게 진행되었다. 또한 배출 가스의 평균 조성을 실험 값과 비교한 결과, 수소 기준으로 약 10%의 차이를 보였다.

Abstract—The distribution of temperature, current density and gas composition in the direct internal reforming molten carbonate fuel cell(DIR-MCFC), especially on the anode surface, was studied by the numerical modeling. The conditions for modeling of our study are as followings. Catalyst bed is made contact direct with anode and the flow of fuel and oxidant is considered as the cross flow. The steam to carbon ratio(S/C ratio) is taken to be 2.5 and heat released by electrochemical reaction is transferred uniformly to the catalyst bed. Two chemical reactions, steam reforming reaction and water-gas shift reaction, are considered to be taking place in the anode-side in addition to the electrochemical reaction. The reactions in the catalyst bed is assumed to be kept in the state of equilibrium. The result of this model shows that the local temperature of fuel cell was the highest at the gas exit of each electrode and methane-steam reforming was drastically occurred until the forward 30% position along the direction of the anode gas flow while water gas shift reaction progressed actively from the point of forward 50% position to the end point of anode. The average composition of hydrogen at the gas outlet calculated from this model was 10% lower than that measured from experiments.

Key words : Steam Reforming, Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell, Porous Ni-Anode, Porous NiO-Cathode

1. 서 론

연료전지 anode표면에 메탄-수증기의 개질 촉매가 충전되며 여기서 생성된 수소가 직접 연료로 사용되는 직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지는 설치비가 적게 들고 전극반응에서 생성된 발열량을 개질 반응의 흡열에 이용할 수 있으며, 전극 인접부분에서 생성된 수

소가 직접 전극반응에 계속 공급되므로 연료의 높은 전환율을 기대할 수 있는 등의 장점을 가지고 있다[1-6]. 그러나 불균일한 개질 반응으로 인해 전극 반응과 전지내 온도 분포의 불균일성이 유발될 수 있다. 특히 전지의 크기가 큰 상업적 규모의 본체에서는 전지판 내의 위치에 따라 수백도까지 온도차를 나타낼 수 있어[7] 여러 면에서 불리한 점들이 나타나게 되거나 촉매의 활성 감퇴시, 활성화 방안 등의 어려움이 따르게 된다. 이러한 불리한 점에도 불구하고 직접 내부개질형 연료전지의 성능과 반응경향 등을 예측[8,9]해 봄으로써

[†]E-mail : jhwee@kucn.korea.ac.kr

학문적 측면에서는 큰 의미를 둘 수 있다 하겠다.

본 연구는 촉매층에서 메탄-수증기 개질 반응에 의해 생성된 수소가 가스 본 흐름(bulk stream)의 수직 방향으로 전극 반응에 직접 소모되는 직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지의 단위 전지 실험을 통해 탄소 생성을 억제할 수 있는 안정적인 운전조건을 확립한 후 이를 바탕으로 전지내 온도분포와 전류밀도 분포, 또한 전지의 성능 개선에 가장 중요한 단서가 되는 전극내 위치에 따른 각 가스성분들의 농도 분포와 반응경향 등을 예측해 봄으로써 개질 반응과 수성가스 전환반응이 어떤 위치에서 얼마만큼 일어나며 또한 이러한 각 반응들의 열 이용 형태를 계산하여 전극 가스의 유입속도, 유입온도 및 전지 크기 등의 작업조건들이 전지의 성능에 미치는 영향 등을 예측할 수 있는 자료를 제공하고자 하였다.

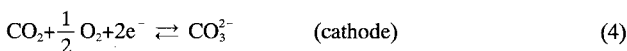
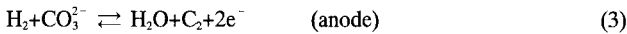
2. 이 론

2-1. DIR-MCFC에서의 반응

직접 내부개질형 연료전지에서 연료로 수소대신 천연가스의 주성분인 메탄이 이용되며 수증기-탄소비가 2.5이상에서는 다음과 같은 메탄-수증기 개질 반응과 수성가스 전환반응이 일어나 전극반응에 필요한 수소를 제공한다[10].



두 반응의 반응속도에 관한 식은 Tempkin group을 포함한 많은 연구자들에 의해 제안되었고[10] 반응평형에 이르는 시간은 1초 내외의 아주 짧은 시간이라는 사실도 보고되었다[11-15]. 본 논문에서는 반응 (1), (2)는 평형상태로 가정하며 각 반응의 평형상수를 K_m , K_c 로 표현하였다. 반응 (1)과 (2)에 의해 생성된 수소는 anode에서 환원반응이 일어나며 cathode로 공급된 산소에 의해 전극반응이 일어난다.



2-2. Anode 표면에서 물질 및 에너지 수지

2-2-1. 물질 수지 및 반응 평형식

Fig. 1에 촉매층을 포함한 직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지의 구조를 표시하였다. 전지의 anode표면의 연료 가스 흐름방향을 x 라 하고 그 길이를 L_a , cathode표면의 산화제 흐름방향을 y 로 하고 전체 길이, 즉 전극 폭을 L_c 라 표기하였다. 임의의 위치에서 메탄의 몰 유속을 $\dot{N}_{CH_4}|_x$ 라 하고 메탄-수증기 개질 반응에 참여한 단위 면적당 메탄의 반응속도(effective rate)를 r_{CH_4} 이라 하면 미분 요소 $\Delta x \cdot L_c$ 에 대해 메탄의 정상상태 물질 수지식을 세우고 정리하면 식 (5)로 표기된다.

$$\frac{\dot{N}_{CH_4}|_{x+\Delta x}}{L_c} = \frac{\dot{N}_{CH_4}|_x}{L_c} - r_{CH_4} \cdot \Delta x \quad (5)$$

여기서 anode의 가스 성분 i 에 대해 $\frac{\dot{N}_i}{L_c}$ 를 \dot{n}_i 로 대체하고 anode표면의 미분 요소 $\Delta x \cdot L_c$ 에 대해 수성가스 전환반응에 참여한 일산화탄소의 반응속도를 r_{CO} , 전극 표면 반응에 참여한 수소의 반응속도를 r_{H_2} 라 하면, 메탄과 같은 방법으로 각 가스성분 i 에 대해 위치에 따른 물질 수지식이 식 (6)으로 표기된다.

$$\dot{n}_{i,a}|_{x+\Delta x} = \dot{n}_{i,a}|_x + [v_{r,ia} \cdot (r_{CH_4}|_{xy} + r_{CO}|_{xy} + r_{H_2}|_{xy}) \cdot \Delta x] \quad (6)$$

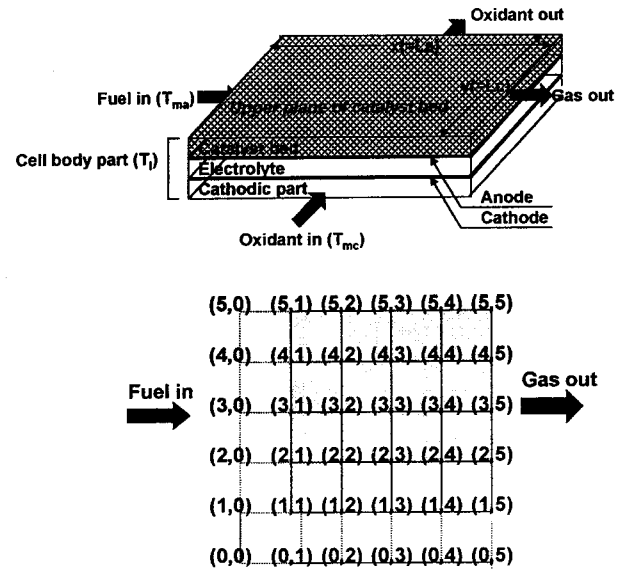


Fig. 1. Schematic diagram and coordinate of unit cell for performance simulation.

여기서 $v_{r,i}$ 는 각각의 가스 성분이 3가지 반응 (1), (2), (3)에 참여하였을 때 양론계수로써 기호는 생성 또는 소멸에 따라 고려해야 한다. 마찬가지로 cathode가스에 대해 식 (7)로 표현 가능하다.

$$\dot{n}_{i,c}|_{xy+\Delta y} = \dot{n}_{i,c}|_{xy} + [v_{r,ic} \cdot (r_{CH_4}|_{xy} + r_{CO}|_{xy} + r_{H_2}|_{xy}) \cdot \Delta y] \quad (7)$$

또한 임의의 위치 x 까지 소멸된 메탄 성분의 누적량 $R_{CH_4}|_{xy}$ 는 식 (8)로, 수성가스 전환반응에 참여한 일산화탄소의 누적량 $R_{CO}|_{xy}$ 는 식 (9)로, 전극 표면 반응에 참여한 수소의 누적량 $R_{H_2}|_{xy}$ 는 식 (10)으로 표현할 수 있다.

$$R_{CH_4}|_{xy} = \int r_{CH_4}|_{xy} dx \quad (8)$$

$$R_{CO}|_{xy} = \int r_{CO}|_{xy} dx \quad (9)$$

$$R_{H_2}|_{xy} = \int r_{H_2}|_{xy} dx \quad (10)$$

임의지점에서 유입되는 가스 성분 i 의 초기 몰 유속을 \dot{n}_i^0 로 표기하고 반응 평형 상수 값 계산을 용이하게 하기 위해 각 위치에서 가스의 몰 유속 값을 초기 값 기준으로 표현하면 anode가스에 대해 식 (11)로, cathode가스에 대해서 식 (12)로 표시 가능하다.

$$\dot{n}_{i,a}|_{xy} = \dot{n}_{i,a}^0 + [v_{r,ia} \cdot (R_{CH_4}|_{xy} + R_{CO}|_{xy} + R_{H_2}|_{xy})] \quad (11)$$

$$\dot{n}_{i,c}|_{xy} = \dot{n}_{i,c}^0 + [v_{r,ic} \cdot (R_{CH_4}|_{xy} + R_{CO}|_{xy} + R_{H_2}|_{xy})] \quad (12)$$

그리고 각 가스 성분의 반응 평형 계산과 몰 분율을 계산하기 위해 필요한 전극면 임의의 위치에서 anode 총괄가스의 몰 유속은 식 (13)으로 cathode 총괄가스의 몰 유속은 (14)로 표기되며 여기서 S/C는 수증기-탄소비로 2.5로 고정하였다.

$$\dot{n}_{total,a}|_{xy} = \dot{n}_{CH_4}^0 (1+S/C) + 2R_{CH_4}|_{xy} + [R_{H_2}|_{xy}] \quad (13)$$

$$\dot{n}_{total,c}|_{xy} = \dot{n}_{CO_2,c}^0 + \dot{n}_{O_2}^0 - 1.5R_{H_2}|_{xy} \quad (14)$$

이상과 같은 표현 식으로부터 임의의 위치에서 각 성분들의 몰 분율은 쉽게 계산될 수 있고 몰 분율로부터 전지내 위치에 따른 메탄-수증기 개질 반응과 수성가스 전환반응의 반응평형 상수 값 $K_m|_{xy}$, $K_c|_{xy}$ 는 각각 다음 식 (15)와 (16)으로 얻어진다.

$$K_m |_{x,y} = \frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}^3 \cdot P^2}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} = \frac{P^2 (R_{CH_4} - R_{CO})}{(\dot{n}_{CH_4} - R_{CH_4}) (2.5 \dot{n}_{CH_4} - R_{CH_4} - R_{CO} - R_{H_2})} \cdot \frac{(3R_{CH_4} + R_{CO} - R_{H_2})^3}{(3.5 \dot{n}_{CH_4} + 2R_{CH_4} + R_{H_2})^2} \quad (15)$$

$$K_s |_{x,y} = \frac{x_{H_2} \cdot x_{CO_2,a}}{x_{H_2O} \cdot x_{CO}} = \frac{(R_{CO} + R_{H_2})(3R_{CH_4} + R_{CO} - R_{H_2})}{(R_{CH_4} - R_{CO})(2.5 \dot{n}_{CH_4} - R_{CH_4} - R_{CO} - R_{H_2})} \quad (16)$$

전극에서의 수소 반응속도는 전류 밀도와와의 관계를 나타내는 Faraday법칙에 의해 식 (17)로 표현할 수 있다[16, 19].

$$R_{H_2, total} = \int r_{H_2} dS = \int R_{H_2} |_{x,y} dy = \frac{j \times S_0}{2 \times F} \quad (17)$$

식 (17)에서 j 대신 실험에 의해 얻어진 연료전지의 평균 전류 밀도 값 j_{exp} 를 대입하면 전극에서 소모된 수소의 평균값, $R_{H_2, total}$ 를 얻을 수 있으며 $R_{H_2, total}$ 을 전극의 전체 표면적으로 나누면 전극의 단위 면적당 반응속도 $r_{H_2, (x,y)}$ 또는 $R_{H_2} |_{x,y}$ 가 계산된다. 이 값을 모사의 초기 값으로 설정하여 식 (15)와 (16)에 대입하면 $R_{CH_4} |_{x,y}$ 와 $R_{CO} |_{x,y}$ 값을 얻게 되며 이로부터 식 (11)-(14)에 의해 전지 위치에 따른 각 성분 가스들의 평형 몰수 $\dot{n}_i |_{x,y}$ 를 계산해낼 수 있다. 계산된 가스의 평형 몰수는 전지내 이론적인 전류 밀도값 j_{theo} 의 계산에 사용된다.

2-2-2. 국소 전류밀도식

전지내 위치에 따른 이론적 국소 전류밀도 $j_{theo} |_{x,y}$ 는 가스성분의 평형 몰수와 국소 전압 수치 식 (18)로 구할 수 있으며, 여기서 V 는 운전전압, V_{AN} , V_{CN} 은 전극내 anode와 cathode의 평형전극전위, $j \cdot Z_0$ 는 IR drop, 그리고 각 전극의 과전압은 η_c , η_a 이며 평형전극전위는 식 (19), (20)과 같이 Nernst equation으로 주어진다[17, 19].

$$V = V_{CN} - V_{AN} - jZ_0 + \eta_c - \eta_a \quad (18)$$

$$V_{AN} = V_{AN}^0 + (RT_i/2F) \ln \left[\frac{P_{H_2O} P_{CO_2,a}}{P_{H_2}} \right] \quad (19)$$

$$V_{CN} = V_{CN}^0 + (RT_i/2F) \ln [p_{O_2}^{1/2} p_{CO_2,c}] \quad (20)$$

국소 과전압 η 가 j 에 선형적으로 의존한다고 가정하면[19] 유효전지 저항 Z 는 식 (21)로 표시되고 이 값은 실험을 통해 얻은 Tafel slope으로부터 구할 수 있다.

$$Z = Z_0 + \eta_a/j - \eta_c/j \quad (21)$$

식 (19), (20), (21)을 식 (18)에 대입하고 각 전위 값을 반응물 몰수 변화로 대체하여 표시해 정리하면 국소 전류 밀도식 (22)가 얻어진다.

$$\frac{V + V_{AN}^0 - V_{CN}^0}{RT_i/2F} - \frac{1}{2} \ln F = \ln \left[\frac{\dot{n}_{O_2(x,y)}^{1/2} \cdot \dot{n}_{CO_2,c(x,y)} \cdot \dot{n}_{H_2(x,y)} \cdot \dot{n}_{total,a(x,y)}}{\dot{n}_{total,c(x,y)}^{3/2} \cdot \dot{n}_{H_2O(x,y)} \cdot \dot{n}_{CO_2,a(x,y)}} \right] - \frac{j_{theo(x,y)} \cdot Z}{RT_i/2F} \quad (22)$$

여기서 얻어진 $j_{theo} |_{x,y}$ 는 식 (17)에 되먹임(feed-back)되어 이론적인 $r_{H_2(x,y)}$ 값을 구할 수 있게 된다.

2-2-3. 에너지 수치식

(1) 단위 전지 본체부에서의 열량 계산

연료전지의 anode전극을 포함한 cathode전극과 전해질, matrix와

current collector 부분[15]을 전지의 본체부라 하고 그 두께가 가스 흐름 방향인 x, y 길이에 비해 매우 작아, 두께 방향에 대한 온도가 일정하다고 가정하면, 본체부 임의의 지점에서의 총 열량 $\dot{Q}_t |_{x,y}$ 는 anode와 cathode에서의 전기 화학적 반응에 수반되는 열량 $\dot{Q}_e |_{x,y}$ 와 촉매 반응에 의해 수반되는 열량 $\dot{Q}_{ar} |_{x,y}$ 그리고 본체부에서의 면전도(inplane conduction)에 의한 열량 $\dot{Q}_{ip} |_{x,y}$ 의 합으로 식 (23)으로 표기된다.

$$\dot{Q}_t |_{x,y} = \dot{Q}_e |_{x,y} + \dot{Q}_{ar} |_{x,y} + \dot{Q}_{ip} |_{x,y} \quad (23)$$

$T_{b,y}$ 를 전지내 임의의 위치에서 본체부의 온도라면 $\dot{Q}_{ar} |_{x,y}$, $\dot{Q}_e |_{x,y}$, $\dot{Q}_{ip} |_{x,y}$ 는 각각 (24), (25), (26)으로 표시할 수 있다.

$$\dot{Q}_{ar} |_{x,y} = -r_{CH_4} |_{x,y} \cdot \Delta H_m(T_{i,x,y}) - r_{CO} |_{x,y} \cdot \Delta H_s(T_{i,x,y}) \quad (24)$$

$$\dot{Q}_e |_{x,y} = -j |_{x,y} \cdot [\Delta H_{H_2O}(T_{i,x,y})/2F + V/3.6] \quad (25)$$

$$\dot{Q}_{ip} |_{x,y} = \sum (L_n \lambda_n) \nabla^2 T_{i,x,y} \quad (26)$$

식 (24)는 메탄-수증기 개질 반응과 수성가스 전환 반응의 반응열 값이며 메탄과 일산화탄소의 반응속도는 물질 수치식으로부터 구한 값이 대입된다. 식 (25)는 전극 반응으로 유발되는 열량이고 3.6은 환산인자이며 전류 밀도식에서 구한 전류 밀도값이 대입된다. 또한 식 (26)은 anode와 cathode, matrix와 전해질, 촉매층과 current collector가 포함된 본체부의 inplane conduction에 의한 열량으로 본체부의 각 요소의 두께 L_n 과 열전도도 λ_n 의 계산 식은 (27)로 표현되며 사용된 이들 값은 Table 1-4에 표시하였고 γ 는 current collector의 형태에 의존하는 값으로 본 연구에서는 $\frac{1}{2}$ 을 사용하였다[9].

$$\sum L_n \lambda_n = L_a \lambda_a + L_c \lambda_c + L_{mat} \lambda_{mat} + L_{cat} \lambda_{cat} + \gamma_{ka} L_{ka} \lambda_{ka} + \gamma_{kc} L_{kc} \lambda_{kc} \quad (27)$$

(2) 가스부에서의 열량 계산

전지 본체부의 두 전극 위 아래로 흐르는 가스 중 임의의 지점 x, y 에서 anode가스의 온도와 cathode가스의 온도를 각각 $T_{ma,x,y}$, $T_{mc,x,y}$ 라 하고 전지의 바깥부분은 완전 단열되었다고 가정하면 anode쪽에서 이곳을 지나는 가스의 에너지 변화는 반응에 의해 생성되는 가스를 포함한 전체 가스가 $T_{ma,x,y}$ 에서 가스의 흐름방향인 x 방향으로 Δx 만

Table 1. Thermodynamic data used in numerical calculation at 923 °K [14]

Gas and reaction	Heat capacity (J/°K · mol)	Enthalpy changes (J/mol)
Methane	68.566	
Hydrogen	29.956	
Water	40.282	-247,300 ^b
Carbon dioxide	53.300	
Carbon monoxide	32.716	
Oxygen	34.473	
Methane-steam reforming ^a		224,750
Water-gas shift reaction ^a		-35,808

^aReaction, ^bHeat of formation.

Table 2. Thermal conductivity of gas[14]

Gas	Thermal conductivity(J/h cm°K)
Methane	5.4
Hydrogen	15.1
Water	2.3
Carbon dioxide	2.0
Carbon monoxide	1.7
Oxygen	2.4

Table 3. Thickness and thermal conductivity of parts of fuel cell

Parts of fuel cell	Thickness(mm) ^a	Thermal conductivity ^b (J/h cm ² K)
Electrode		
Anode electrode(Ni)	0.8	2808
Cathode electrode(NiO)	1	32.4
Current collector		
Anode(Ni)	0.22	2808
Cathode(SUS-316)	0.21	792
Electrolyte[Li/K(γ-Al ₂ O ₃)]	0.18	72
Catalyst bed	2.4	2808

^aExperimental data, ^bCited at reference[9,14].**Table 4. Operating conditions and data used for numerical calculation**

Operating conditions and data	Notation	Value
Length of electrode(cm)		
Anode	L _a	5
Cathode	L _c	5
Feed rate(mol/h)		
Of methane(anode)	$\dot{N}_{CH_4,a}^o$	0.0402
Of carbon dioxide(cathode)	$\dot{N}_{CH_2,c}^o$	0.1608
Of oxygen(cathode)	$\dot{N}_{O_2,c}^o$	0.0804
Total pressure(atm)	P	1
Operating potential(V)	V	0.7
Temperature(°K)		
Entering gas(anode)	T _{ma}	923
Entering gas(cathode)	T _{mc}	923
Standard potentials vs. NHE(V)		
Anode	V _{AN} ^o	-0.828*
Cathode	V _{CN} ^o	0.401*
Current density(mA/cm ²)	j	140
Effective cell resistance(V · cm ² /mA)	Z	0.0024
Surface area(cm ²)		
Electrode	S ₀	25
Thermal convection coefficient(J/cm ² · h · °K)		
Anode gas/hardware	\bar{h}_a	96.59
Cathode gas/hardware	\bar{h}_c	21.32

*Cited at reference[9].

를 진행하면서 $T_{ma,x,y} + \Delta T_{ma,x,y}$ 로 변화할 때의 현열(sensible heat)량과 두 번째는 이 가스의 흐름과 마주한 본체부의 온도 $T_{l,x,y}$ 에서, 메탄-수증기 개질 반응, 수성가스 전환반응, 전극반응 등의 3가지 반응에 의해 생성된 가스가 온도 $T_{l,x,y}$ 에서 $T_{ma,x,y} + \Delta T_{ma,x,y}$ 로 변화하는 anode의 주 가스 흐름에 합치게 될 때의 열량 변화 값이다. Cathode가스는 흐름 방향인 y방향 성분을 고려하고 위와 같은 방법으로 표현하면 가스부에서의 에너지 변화는 식 (28)로 표기된다.

$$\begin{aligned} & \sum \left(\dot{n}_{i,a(x,y)} \int_{T_{l,x,y}}^{T_{ma} + \Delta T_{ma,x,y}} C_{pi,a} dT_{ma} \right) / \Delta x \\ & + \sum g_{i,a(x,y)} \int_{T_{l,x,y}}^{T_{ma} + \Delta T_{ma,x,y}} C_{pi,a} dT_{ma} \\ & + \sum \left(\dot{n}_{i,c(x,y)} \int_{T_{l,x,y}}^{T_{mc} + \Delta T_{mc,x,y}} C_{pi,c} dT_{mc} \right) / \Delta y \end{aligned}$$

$$+ \sum g_{i,c(x,y)} \int_{T_{l,x,y}}^{T_{mc} + \Delta T_{mc,x,y}} C_{pi,c} dT_{mc} \quad (28)$$

여기서 \dot{n}_i 는 선형 물 유속이며 g_i 는 반응에 의해 전극면인 anode 표면과 cathode전극 면에서 생성되는 단위 면적당 가스의 물 유속이고 bulk heat capacity C_p 는 식 (29)로 나타낼 수 있다.

$$C_p = \frac{\sum \dot{n}_i C_{pi}}{\sum \dot{n}_i} \quad (29)$$

(3) 본체부와 가스부간의 열 교환

전지 본체부의 총 에너지는 가스부의 가스가 가열되는데 이용되므로 가스부-본체부의 두 경계면 사이의 열 교환이 일어나, 식 (23)과 식 (28)은 결국 같게 되며 두 면간의 열 전달식은 계면간의 열 전달 계수 \bar{h} 을 이용하여 식 (30)으로 계산된다.

$$A_a \bar{h}_a (T_{la(x,y)} - T_{ma(x,y)}) + A_c \bar{h}_c (T_{lc(x,y)} - T_{mc(x,y)}) \quad (30)$$

여기서 $T_{la(x,y)}$ 는 anode쪽 가스와 마주한 본체부의 온도이고, $T_{lc(x,y)}$ 는 cathode와 마주한 본체부의 온도로 2차원인 anode 표면에서는 두 온도는 서로 같은 $T_{l(x,y)}$ 값으로 대체되어 $T_{la(x,y)} = T_{lc(x,y)} = T_{l(x,y)}$ 이고 A 는 가스/본체 간의 면적비로 $A_a = A_c = 1$ 이 되고 \bar{h} 는 $Nu = \bar{h} \cdot d/k$ 의 식으로부터 구하는데 Nu 는 가스 유로의 기하학적 구조에 의존하는 값으로 본 연구에서는 3을 사용하였다[9, 15]. 따라서 \bar{h} 는 k 만의 함수가 되며 계산에 필요한 모든 값은 Table 1-4에 나타내었다. 이상과 같은 에너지 수지식은 미분 방정식으로, 3장 수식계산에서 언급한 단일 경계조건을 포함하여 유한차 미분 식으로 나타낸 뒤, 표준 행렬 기법(standard matrix technique)을 이용하여 계산하고 이로부터 새로운 $T_{l(x,y)}$, $T_{ma,x,y}$, $T_{mc,x,y}$ 분포를 얻는다

2-3. 촉매층 윗면에서의 물질 수지

촉매층의 가장 윗면은 전극반응의 영향을 받지 않게 되어 이 면에서는 메탄-수증기 개질 반응과 수성가스 전환반응만이 일어나므로 각 성분에 대한 물질 수지식은 식 (31) 또는 (32)로 표시할 수 있다.

$$\dot{n}_i|_{x+\Delta x,z} = \dot{n}_i|_{x,y} - [v_{ia}(r_{CH_4}|_{x,z} + r_{CO}|_{x,z}) \Delta x] \quad (31)$$

$$\dot{n}_i|_{x,z} + \dot{n}_i^o|_{x,z} = [v_{ia}(R_{CH_4}|_{x,z} + R_{CO}|_{x,z})] \quad (32)$$

이 식들을 이용하여 촉매층 윗면에서 각 가스들의 조성을 알 수 있으며 따라서 새로운 반응 평형식이 계산되고 이를 이용하여 새로운 가스 성분의 조성을 계산할 수 있다. 한편 촉매층 중간 부분의 반응 특성에 관한 연구는 현재 진행 중이며 차후 논문 게재 예정이다.

2-4. 본 연구의 해석에 필요한 가정

본 연구의 해석에 필요한 가정들은 다음과 같다.

(1) 연료전지는 크기가 5×5 cm인 각각의 cell이 무한히 적층되어 end effect를 무시하였다.

(2) 기상흐름은 촉매층 및 기벽의 저항이 없는 일정 단면적의 유로를 따라 흐르고 본체의 가장자리는 완전 단열되었다.

(3) 촉매 층에서 일어나는 메탄-수증기 개질 반응과 수성가스 전환 반응은 순간적으로 평형을 이루며 전기화학반응이 진행되더라도 평형상태를 유지한다[9, 16].

(4) 계내 존재하는 가스들의 열 용량 값을 포함한 열역학적 data값의 온도와 압력 영향은 무시하며 필요한 경우 923 K, 1 atm 값을 사용한다[14, 17].

(5) 본체와 가스흐름간의 복사열전달은 무시하며 정압 운전조건하에서 가스 흐름내의 유속과 온도 구배는 완전히 발달된 것으로 본다.

(6) 일정 지점에서 전지의 높이는 L_u , L_c 에 비해 매우 작으며 따라서 높이 방향의 온도 기울기는 무시하였다.

(7) 촉매층 윗면에서의 반응은 메탄-수증기 개질 반응과 수성가스 전환반응만 고려하였다.

3. 수식 계산

3-1. 개요

수식 계산을 통해 얻고자 한 직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지에서의 위치에 따른 온도 및 전류밀도, 성분가스의 조성에 관한 식들은 상호 복잡하게 연관되어(coupled) 있다. 따라서 이들은 상호 보정하면서 수렴치에 도달하는 반복법(iteration)으로 구할 수 있고 계산 과정을 Fig. 2에 표시하였다. 전지의 단면적인 anode 표면과 촉매층 윗면을 5×5 의 mesh로 나누어 anode 가스 흐름 방향을 x, cathode 가스 흐름방향을 y로 하고 각각의 방향에 첨자 m, l을 사용하였다. 각 mesh point에서의 값들이 그 점을 둘러싼 정방형의 단위면적을 대표한다고 가정하였고, 각 단위면적에 대한 수치식으로 표현하기 위해 위의 식들을 유한차 미분 식으로 바꾸어 사용하였다.

3-2. Anode 표면에서의 수치식 계산

3-2-1. 물질 수치식

최초 실험을 통해 얻어진 전류밀도 140 mA/cm^2 값[11]과 전지 전체의 온도가 923 K 로 유지되는 초기 조건하에 반응 평형식 (15), (16)을 연립하여 메탄-수증기 개질 반응에서 메탄의 반응속도 R_{CH_4} 와 수성가스 전환반응에서 일산화탄소의 반응속도 R_{CO} 를 구해내고 이로부터

25개 각 mesh point에서의 $r_{CH_4(l,m)}$, $r_{CO(l,m)}$, $r_{H_2(l,m)}$ 과 식 (6)과 (7)을 이용하여 성분가스의 평형몰수를 구할 수 있는데 메탄의 경우는 식 (33)으로, 수소의 경우 식 (34)로, cathode의 산소에 대해서는 식 (35)로 구해낼 수 있다. 나머지 가스성분의 경우도 이와 같은 방법으로 구할 수 있으며 anode의 경우 $m=m-1$ 일 때, cathode의 경우 $l=l-1$ 일 때의 몰 유속은 초기 유입 몰 유속을 나타낸다.

$$\dot{n}_{CH_4(l,m)} = \dot{n}_{CH_4(l,m-1)} - \sum_{m=1}^m r_{CH_4(l,m)} \cdot \Delta x \quad (33)$$

$$\dot{n}_{H_2(l,m)} = \dot{n}_{H_2(l,m-1)} + \sum_{m=1}^m [3r_{H_4(l,m)} + r_{CO_2(l,m)} - r_{H_2(l,m)}] \cdot \Delta x \quad (34)$$

$$\dot{n}_{O_2(l,m)} = \dot{n}_{O_2(l-1,m)} + \sum_{l=1}^l [-0.5r_{H_2(l,m)}] \cdot \Delta y \quad (35)$$

이렇게 얻은 평형 몰 유속을 전류 밀도식 (22)에 대입하여 국소 전류 밀도 분포 값을 구하고 이 값을 다시 식 (36)에 대입하여 anode전극 위치에 따른 수소소모량 $r_{H_2(l,m)}$ 값을 역으로 구한다. 이러한 계산 과정을 일정한 전류 밀도 분포 값으로 수렴할 때까지 반복하며 수렴된 계산 결과 값들은 에너지 수치 계산을 위해 준비된다.

$$r_{H_2(l,m)} = \frac{j_{(l,m)}}{2 \times F}, (l=1 \sim N, m=1 \sim N) \quad (36)$$

3-2-2. 본체부의 열량계산

물질 수치식으로 계산된 값과 열역학 값들을 이용하여 식 (24)로부터 촉매반응에서 수반되는 열량 $\dot{Q}_{ar(l,m)}$ 를, 식 (25)로부터 전극반응에 의한 열량 $\dot{Q}_{e(l,m)}$ 를 계산한 다음 면전도에 의한 열량 $\dot{Q}_{sp(l,m)}$ 은 식 (26)과 (27)로 구하며 여기서 사용된 값은 Table 1-4에 표시하였다. 식 (26)에서 $\nabla^2 T$ 항은 central difference form으로 계산하였으며 이는 식 (37)에 표기하였다.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{sp(l,m)} = & \sum (L_n \lambda_n) [(\Delta x)^{-2} [T_{l(l,m+1)} - 2T_{l(l,m)} + T_{l(l,m-1)}] \\ & + (\Delta y)^{-2} [T_{l(l+1,m)} - 2T_{l(l,m)} + T_{l(l-1,m)}]]], \\ & (l=1 \sim N, m=1 \sim N) \end{aligned} \quad (37)$$

본체부의 에너지 계산에 있어서는 단열 경계조건을 전지 가장자리에 적용하도록 하는데 Fig. 1에서처럼 전지 가장자리의 외부에 가상의 mesh line들을 갖고 전지판 가장자리에서의 온도 기울기가 0임을 이용하면 유한 차 표현으로 아래와 같은 경계 조건 식들을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} T_{l(0,m)} &= T_{l(2,m)} & T_{l(l,0)} &= T_{l(l,2)} \\ T_{l(N-1,m)} &= T_{l(N+1,m)} & T_{l(l,N-1)} &= T_{l(l,N+1)} \end{aligned}$$

3-2-3. 본체부와 가스부간의 열 교환

본체부와 가스부 간의 열 교환 계산을 위해 backward difference 방법을 사용, 식 (28)과 식 (30)을 유한차 표현으로 나타내면 anode 부분에 대해서는 식 (38), cathode 부분에 대해서는 식 (39)로 표기할 수 있다.

$$\begin{aligned} (\dot{n}_{a(l,m)} C_{pa}) [T_{ma(l,m)} - T_{ma(l,m-1)}] + \Delta x \sum_i g_{i,a(l,m)} C_{pi,a} [T_{ma(l,m)} - T_{l(l,m)}] \\ = \Delta x [A_c \bar{h}_a [T_{l(l,m)} - T_{ma(l,m)}], (l=1 \sim N, m=2 \sim N) \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} (\dot{n}_{c(l,m)} C_{pc}) [T_{mc(l,m)} - T_{mc(l-1,m)}] + \Delta y \sum_i g_{i,c(l,m)} C_{pi,c} [T_{mc(l,m)} - T_{l(l,m)}] \\ = \Delta y [A_c \bar{h}_c [T_{l(l,m)} - T_{mc(l,m)}], (l=1 \sim N, m=2 \sim N) \end{aligned} \quad (39)$$

여기서 $\dot{n}_{a(l,m)}$ 와 $\dot{n}_{c(l,m)}$ 은 전지내 위치에 따른 anode가스의 국소 총괄 몰 유속과 cathode에서의 국소 총괄 몰 유속을 나타내며 A는 각 전극가스 대 본체간 계면면적비로 $A_a=A_c=1$ 을 사용한다. 이와 같은 에

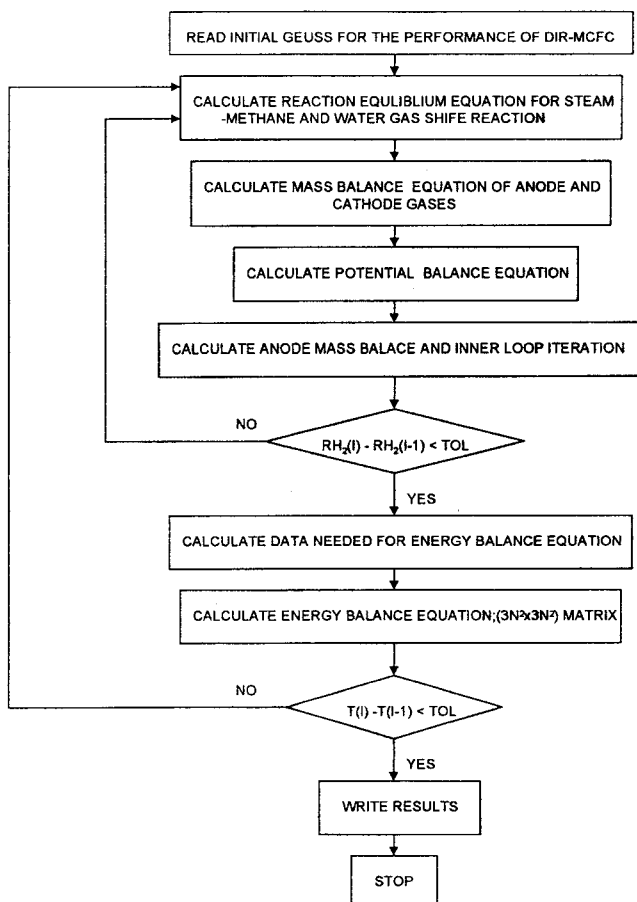


Fig. 2. Flow chart for simulation of performance of DIR-MCFC.

너지 수지식의 계산을 위하여 Fig. 1에서와 같이 No이 5일 때 25개의 좌표가 설정되며 이 경우 에너지 수지식은 75×75 의 행렬로 계산되어 온도분포가 구해지고 구해진 온도분포가 일정한 값에 수렴하도록 반복 계산한 뒤, 수렴된 온도 값은 최초의 물질 수지식으로 되돌아가 전체 계산과정을 다시 수행하여 온도 및 전류밀도, 가스성분의 조성분포 값이 동시에 일정한 값에 수렴될 때 그 값들을 최종 이론 값으로 취한다.

3-3. 촉매층 윗면에서의 수지식 계산

촉매층 윗면에서의 수지식 계산은 anode 표면에서 구한 온도 분포를 고정하고 메탄-수증기 개질 반응과 수성가스 전환반응만을 고려하여 anode 표면에서와 같은 방법으로 물질 수지식을 계산하여 촉매층의 위치(l, m)에서 anode가스의 각 조성을 구한다.

3-4. 단위전지 구성 및 실험

사용된 단위전지의 구조는 Fig. 1과 같고, 몸통 재질은 SUS-316이다. 전극의 크기는 5×5 cm이며 anode는 Ni분말을 결합제와 섞어 tape casting방법에 의해 성형하여 850°C 의 수소 분위기에서 30분간 소결한 것을 사용하였으며, cathode도 같은 방법으로 만들어 산소 분위기에서 소결(900°C , 30분)한 NiO전극을 사용하였다[11]. 전해질은 Li/K=62/38의 몰 비로 만들어진 탄산염을 사용하였고, 전해질 지지체로는 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 를 사용하였다. 개질 촉매는 수증기 개질 반응용으로 만들어진 H사의 실린더형 Ni 촉매(직경 1.23 mm, 길이 1.80 mm)를 사용하였다. Matrix 및 전해액(green sheet)과 두 전극과의 조립방법, 그리고 in-situ소결 등과 기타 성능실험용 단위전지 완성과정은 전보[18]에 따라 수행하였다. 촉매는 anode의 윗쪽 공간에 6.25 g 충전되었고 단위전지의 전류, 전압은 외부 회로에 shunt를 부착하여 기록계로 측정하였다. 또한 배출 가스의 분석은 GC(GOWMAC 580, TCD)를 이용, 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 연료전지의 위치별 온도 분포 및 전류밀도 분포

Fig. 3(a)에서 전지 본체부의 위치별 온도 분포는 anode가스 방향좌표와 cathode 가스의 방향좌표 (0,0)지점에서 유입가스의 초기온도인 923 K를, (1,1)지점에서 가장 높은 959 K의 분포를 보이고 있어 약 30 K의 온도차이를 나타내며 양 전극의 흐름 진행 방향으로 온도가 상승함을 보이고 있다. 특히 anode가스 흐름 방향으로의 온도 편차가, cathode가스의 흐름방향의 온도 편차보다 훨씬 큼을 알 수 있다. Fig. 3(b)에 나타난 anode가스의 온도 분포는 본체부의 온도 분포와 유사한 경향을 가지고 있으나 anode가스의 온도 분포는 본체부로 가정된 촉매층에서 일어나는 메탄-수증기 개질 반응에 직접 열을 빼앗기게 되므로 본체부의 온도보다 평균 6 K 정도 낮게 나타난다. Anode가스의 유입부분에서는 메탄의 농도가 가장 높고 전환되는 메탄의 양도 많아 개질 반응이 가장 활발하게 일어나게 된다. 따라서 anode의 앞부분에서는 개질 반응에 필요한 열량을 빼앗기게 되어 온도가 낮아지지만 상대적으로 높은 전극 반응이 일어나게 되어 열량이 상쇄되는 효과를 나타내고 점차 메탄의 흐름방향으로 완전한 온도 상승을 나타낸다. Fig. 3(c)에서 cathode가스의 온도 분포를 보면 anode가스의 온도와 본체부의 온도에 비해 상대적으로 높은 값을 보이고 있으며 anode가스의 온도보다는 평균 5 K, 본체부 보다는 평균 1 K 높은 값을 보이면서 cathode가스의 흐름 방향으로 온도 증가를 보이고 있으나 상대적으로 anode가스의 흐름방향으로 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에서 보면 전류밀도 분포는 anode입구 부분에서 280 mA/cm^2

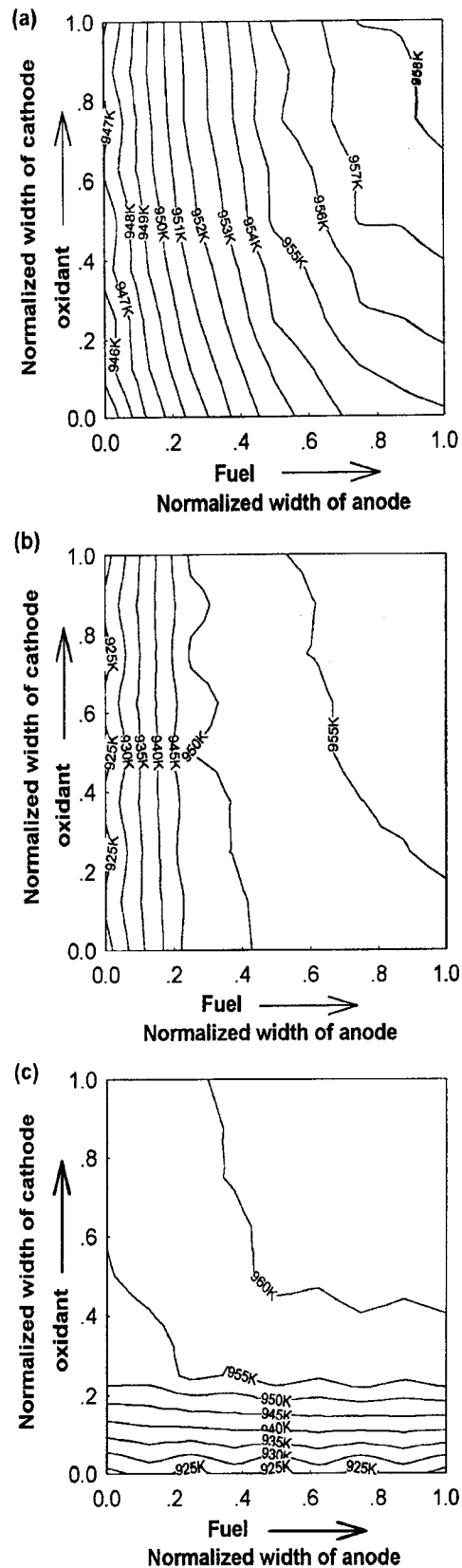


Fig. 3. Local temperature distribution of each parts.

(a) electrode part, (b) bulk gas of anode, (c) bulk gas of cathode

로 가장 높게 나타나고 그 진행 방향으로 완만하게 감소하여 출구 부분에서는 160 mA/cm^2 를 나타내어 모사에서 초기값으로 설정된 실

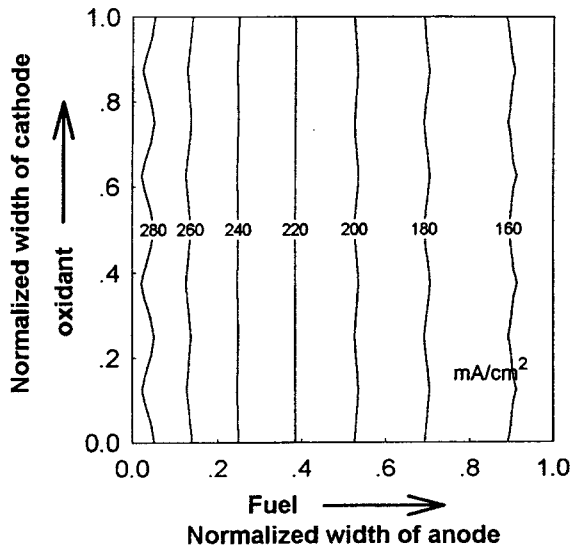


Fig. 4. Local current density distribution of unit cell.

측 전류밀도 평균 값 140 mA/cm^2 와 다소 차이를 보이며 이는 운전 중에 발생되어 이론적 계산에 포함하기 어려운 다른 저항값에 기인되기 때문이다. 전극반응에 참여하는 수소의 양을 나타내는 Fig. 8에서의 전극반응에 참여한 수소 값의 경향으로 이를 다시 한번 확인할 수 있다. 또한 전극반응은 anode반응에 주로 의존하므로 전류 밀도 분포는 cathode가스 흐름방향에 따라서는 거의 변하지 않음을 보여 준다. 전류밀도는 온도가 증가함에 따라 커지기는 하지만 개질 반응에 따른 각 전극내 가스 성분들의 급격한 변화에 그 효과가 상쇄되어 결국 직접적으로 받는 온도의 영향은 미미하다.

4.2. 전극내 가스 성분들의 조성

직접 내부개질형 연료전지의 연료인 메탄의 농도는 초기 0.0402 mol/h 로 유입되며 운전시 메탄의 농도 변화는 Fig. 5에서처럼 anode 전극 면과 일치하는 촉매층 밀면과 전극반응에 영향을 받지 않는 촉매층 윗면 모두, 전지의 입구부분에서 가장 높고 그 흐름방향으로 메탄-수증기 개질 반응이 일어나 농도가 점점 낮아진다. 촉매층 윗면의 메탄의 농도는 완만하게 감소하지만 anode 표면에서는 메탄-

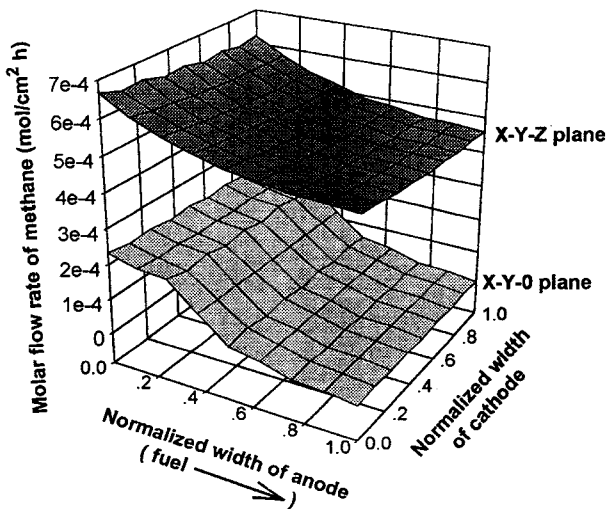


Fig. 5. Local molar flow rate of methane at X-Y-O and X-Y-Z plane in anode.

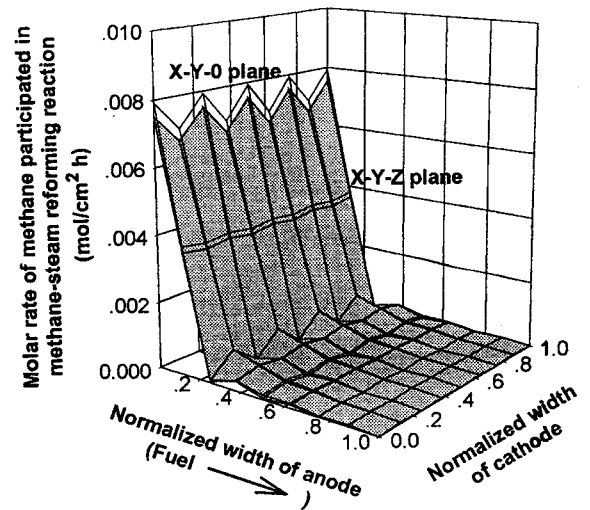


Fig. 6. Molar rate of methane participated in methane-steam reforming reaction at X-Y-O and X-Y-Z in anode.

수증기 개질 반응에 소요되는 메탄량이 촉매층 윗면에 비해 매우 커서 흐름 방향으로 남아있는 메탄의 농도는 촉매층 윗면에 비해 입구 부분에서는 50%, 출구 부분에서는 17%로 매우 작다.

Fig. 6은 두 면에서 메탄-수증기 개질 반응에 참여한 메탄의 양을 나타내며 전지의 유입부분에서 가장 활발한 반응을 나타내어 진행 방향으로 30%지점까지 초기 농도의 90%까지 큰 폭으로 떨어지게 된다. anode 표면에서, 또 하나의 수소의 제공 원이 되는 수성가스 전환반응은 촉매층 입구로부터 50%되는 지점부터 출구부까지 반응이 일어남을 일산화탄소의 조성을 나타낸 Fig. 7에서 확인된다.

Fig. 7에서 anode에서의 일산화탄소 농도 분포를 알 수 있는데 anode 표면 입구에서 50%정도 지점까지 메탄-수증기 개질 반응에 생성물로써 농도 값이 증가하는 추세를 나타내고 있지만 그 다음 지점부터는 감소함을 알 수 있는데 이는 수증기와 반응하여 수소를 발생시키는 수성가스 전환반응이 활발히 일어나는 증거라 하겠다. 하지만 촉매층 윗면에서는 흐름방향에 대해 일산화탄소가 미미하게 증가만 하므로 anode 표면에 비해 수성가스 전환반응이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 따라서 anode 표면에서는 전극반응에 소모되는 수소

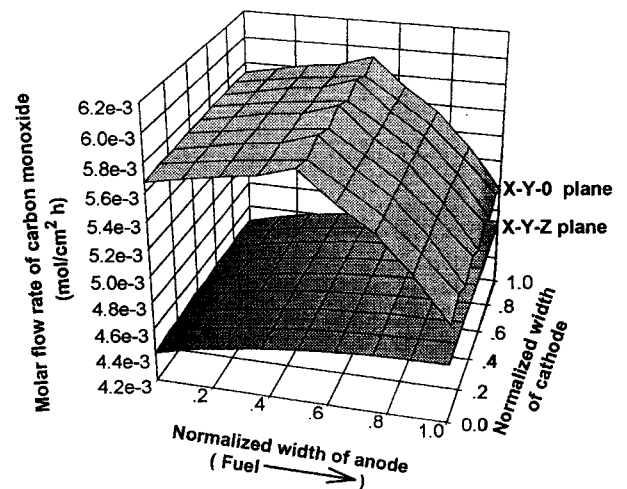


Fig. 7. Local molar flow rate of carbon monoxide at X-Y-O and X-Y-Z plane in anode.

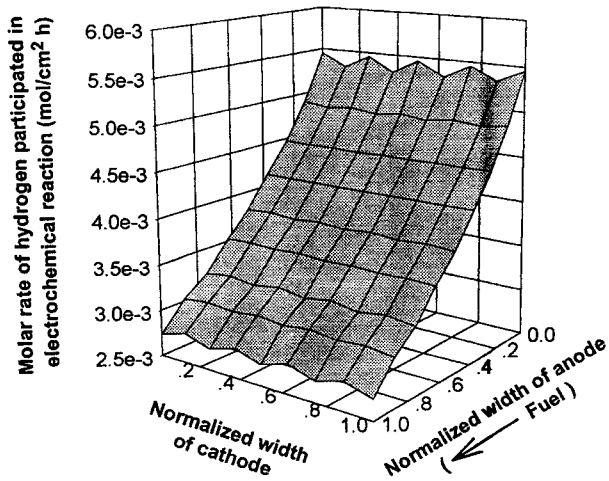


Fig. 8. Molar rate of hydrogen participated in electrochemical reaction at X-Y-O plane in anode.

의 공급원은 전지의 전반부에서는 메탄-수증기 개질 반응이, 후반부에서는 수성가스 전환반응이 그 역할을 한다 하겠다.

전극반응의 정도를 보여주는 Fig. 8에서는 반응에 참여한 수소의 몰수를 나타내고 있는데 이 값은 anode의 입구 부분에서 가장 높게 나타나고 흐름방향으로 완만한 감소를 보이고 있다. 또한 Fig. 9에 남아있는 수소의 농도를 보면 anode 표면에서는, 입구에서 가장 크며 흐름방향으로 감소하고 있으나 촉매층 윗면에서는 전극반응이 없으므로 anode 표면과는 반대로 가스의 진행방향으로 미소하게 증가함을 보인다. 결국 anode 표면 입구부분에서는 전류밀도와 남아있는 수소의 농도가 가장 높아 결국 수소는 입구 쪽에서 거의 대부분 생성됨을 알 수 있다.

전지의 운전 중에 발생하는 물과 이산화탄소의 조성은 Fig. 10, 11에서처럼 anode의 흐름방향으로 전극반응이 진행됨에 따라 그 양이 축적되어 완만한 증가세를 보이고 촉매층 윗면에서는 anode 표면에 비해 매우 적은 값을 가지며 가스 흐름방향으로 미소하게 증가함을 알 수 있다.

한편 cathode가스를 보면 Fig. 12, 13에서 산소와 이산화탄소 모두 cathode입구에서 가장 높은 조성을 유지하면서 cathode의 흐름방향

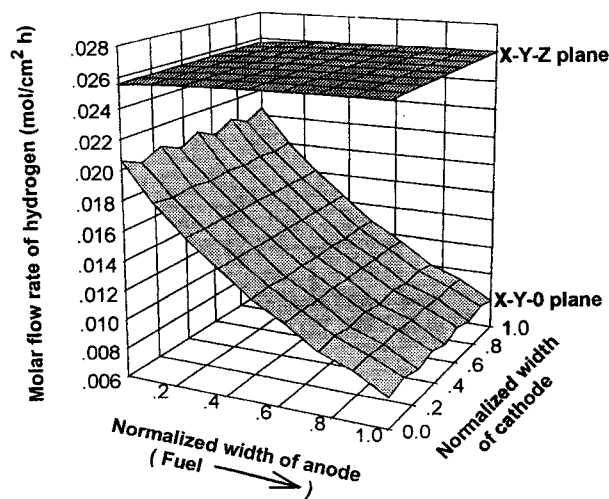


Fig. 9. Local molar flow rate of hydrogen at X-Y-O and X-Y-Z plane in anode.

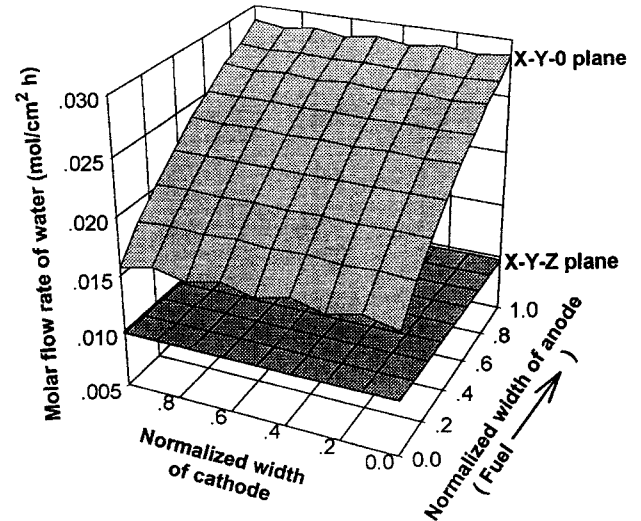


Fig. 10. Local molar flow rate of water at X-Y-O and X-Y-Z plane in anode.

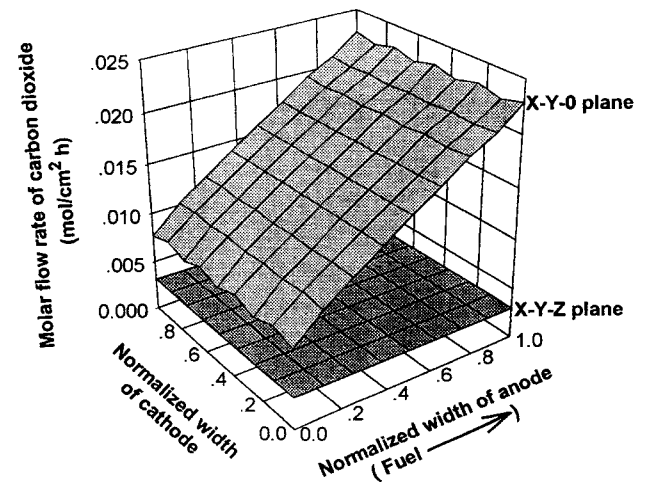


Fig. 11. Local molar flow rate of carbon dioxide at X-Y-O and X-Y-Z plane in anode.

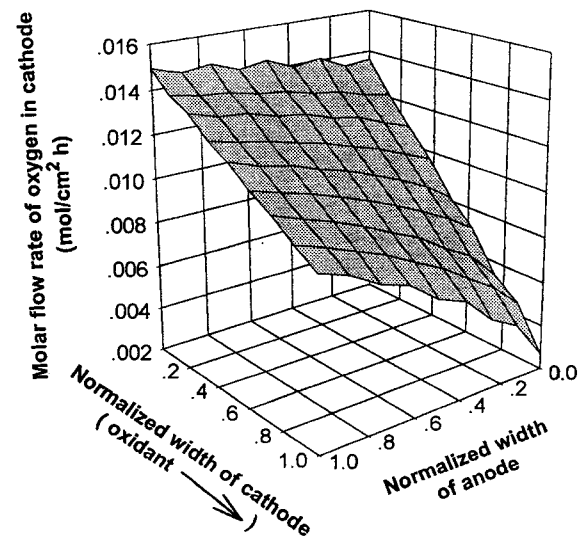


Fig. 12. Local molar flow rate of oxygen in cathode cell.

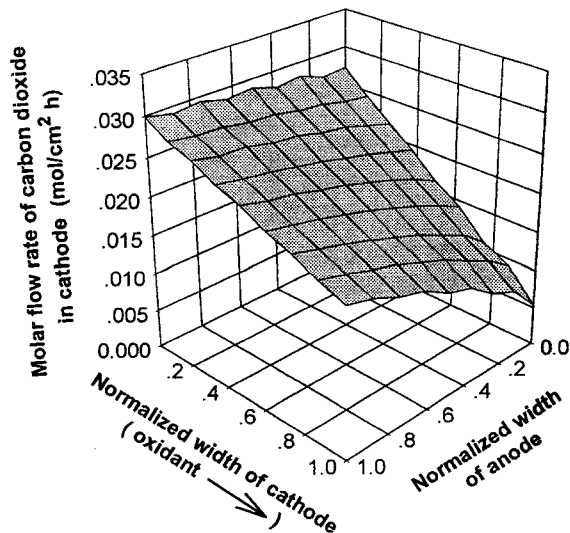


Fig. 13. Local molar flow rate of carbon dioxide in cathode cell.

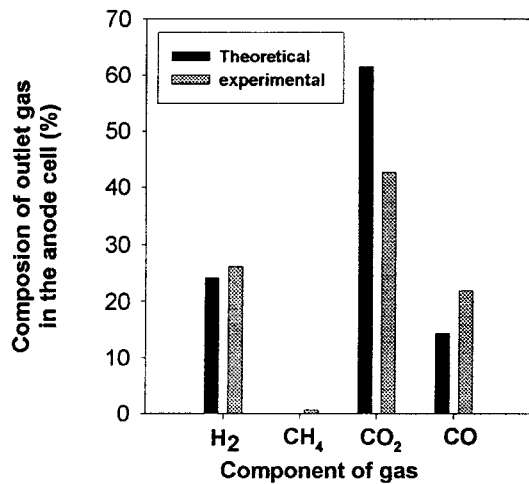


Fig. 14. Comparison of theoretical with experimental outlet gas composition at 40% utilization in the anode cell.

으로 완전한 감소를 나타낸다. 이러한 예측 결과와 실험 값과 비교 가능한 값은 수증기를 완전 제거한 배출 가스 조성 값으로 이에 대한 비교 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 실제 실험에서는 전해질에 의한 촉매의 피독 현상으로 수반되는 메탄-수증기 개질 반응의 전환을 저하가 원인이 되어 메탄의 조성은 이론 값보다는 다소 높다. 이론적 계산에서는 실험 값보다 높은 전극 반응 때문에 많은 수소가 소모되며 생성되는 이산화탄소의 조성이 크다. 따라서 남아있는 수소의 조성은 실험 값보다 다소 낮게, 이산화탄소의 조성은 실험 값보다는 다소 높게 나타난다. 실측된 일산화탄소의 조성은 수성 가스 전환반응이 충분히 일어나는 이론 값보다 다소 높은 조성을 나타내고 있다.

5. 결 론

본 모델을 풀 결과, 연료전지 자체의 온도 분포는 anode가스 온도 분포와 같은 경향을 가지며 cathode의 온도 분포는 anode가스 온도 분포에 비해 독립적인 경향을 나타내었다. 촉매를 균일하게 충전하였을 경우 전지내 온도는 출구 쪽이 온도가 입구 쪽의 온도보다 최대 30 K정도 높게 나타나게 되어 anode입구부분의 국소 냉각을 감

소시키기 위해서는 전지 뒤쪽에 촉매 충전량을 증가시키는 전지의 형태가 열 충격을 줄일 수 있는 한 가지 방법이라는 것을 제안할 수 있겠다. 메탄-수증기 개질 반응은 입구부분에서 가장 크게 나타나며 anode쪽에서 가스 흐름방향으로 30%되는 지점까지 90%이상의 반응이 일어나며, 수성가스 전환반응은 입구에서 가스의 흐름방향으로 50%되는 지점부터 출구 부분까지 계속된다. 입구부분에서 전극반응에 참여하는 수소 농도와 남아있는 수소 농도 값이 가장 높게 나타나고 후반부에서는 수성가스 전환반응에 의해 수소를 보충 받게 되나 수성가스 전환반응의 수소 공급원으로써의 역할은 메탄-수증기 반응에 비해 미미하다. 입구에서 개질 반응과 전극반응이 가장 활발하게 일어나, 반응열의 교환도 가장 크게 되어 온도 분포도 안정화되지 못하나 전류밀도는 온도와는 무관하게 가스의 진행방향으로 완만하게 감소한다.

결국 직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지내, 반응 특성의 예측 결과를 통해 얻은 전지의 온도분포와 전류밀도 분포, 가스성분의 조성분포 따위의 정보를 가지고 이용률을 높임에 따라 개질 반응의 평형이 이동하여 연료의 전환율이 증가하는 DIR-MCFC의 특성을 확인하였고 전지에서 문제가 되는 열 충격에 의한 효율저하 및 촉매의 피독 등의 문제점을 보완할 수 있는 방향을 제시할 수 있겠다.

사용기호

- C_{pi} : heat capacity of component i [J/mol · K]
- a : depth of catalyst bed for simulation [cm]
- E : operating potential [V]
- F : Faraday's constant, 26805.56 mA · h/mol, [96500 C/mol]
- $g_i|_{xy}$: change of \dot{n}_i by mass addition [mol/cm² · h]
- h : heat transfer coefficient [J/cm² · mol · h]
- ΔH_{H_2O} : heat of formation of water [J/mol]
- ΔH_m : enthalpy changes for the steam reforming reaction [J/mol]
- ΔH_s : enthalpy changes for the water-gas shift reaction [J/mol]
- j_{exp} : experimental local current density [mA/cm²]
- j_{theo} : theoretical local current density [mA/cm²]
- k : thermal conductivity of gas [J/cm · h · K]
- K_m : equilibrium constant of steam-methane reforming reaction
- K_s : equilibrium constant of water-gas shift reaction
- L_a : length of electrode along the direction of anode gas stream [cm]
- L_c : length of electrode along the direction of cathode gas stream [cm]
- $\dot{n}_i|_{xy}$: linear molar flow rate of component gas i [mol/cm · h]
- $\dot{n}_i^o|_{xy}$: linear initial molar flow rate of component gas i [mol/cm · h]
- P : total pressure [atm]
- $\dot{Q}_{ar}|_{xy}$: amount of heat by catalytic reaction in anode parts [J/cm² · h]
- $\dot{Q}_{cp}|_{xy}$: amount of heat by conduction in electrode parts [J/cm² · h]
- $\dot{Q}_e|_{xy}$: amount of heat by electrochemical reaction in electrode parts [J/cm² · h]
- R : gas constant [J/mol · K]
- $r_{CH_4}|_{xy}$: reaction rate of methane participated in methane steam reforming reaction at plane [mol/cm² · h]
- $r_{CO}|_{xy}$: reaction rate of monoxide participated in water-gas shift reaction at plane [mol/cm² · h]
- $r_{H_2}|_{xy}$: reaction rate of hydrogen participated in electrochemical reaction in anode at plane [mol/cm² · h]
- $R_{CH_4}|_{xy}$: cumulative reaction rate of methane integrated by dx [mol/cm · h]

$R_{CO} _{x,y}$: cumulative reaction rate of monoxide integrated by dx [mol/cm · h]
$R_{H_2} _{x,y}$: cumulative reaction rate of hydrogen integrated by dx [mol/cm · h]
$R_{H_2, total}$: total amount of hydrogen participated in electrochemical reaction [mol/h]
S/C	: steam to carbon ratio
S_o	: electrode surface area [cm ²]
ΔT_m	: average change of gas temperature over the length Δx or Δy [K]
T_l	: local temperature of cell body [K]
T_{ma}	: local temperature of anode gas [K]
T_{mc}	: local temperature of cathode gas [K]
V_{AN}^o	: standard anode potentials [V]
V_{CN}^o	: standard cathode potentials [V]
x	: direction of anode gas stream [cm]
x_{CH_4}	: composition of methane in anode chamber
x_{H_2O}	: composition of steam in anode chamber
x_{CO}	: composition of carbon monoxide in anode chamber
x_{CO_2}	: composition of carbon dioxide in anode chamber
x_{H_2}	: composition of hydrogen in anode chamber
y	: direction of cathode gas stream [cm]
Z	: effective resistance [V · cm ² /mA]
λ_n	: thermal conductivity of element n of cell body [J/cm · h · K]
L_n	: thickness of element n of cell body [cm]

그리스 문자

η_a	: anodic overpotential (<0) [V]
η_c	: cathodic overpotential (>0) [V]
$v_{r,i}$: stoichiometric number of i component participated in reaction r

참고문헌

- Blomen, L. J. M. J. and Murgerwa, M. N.: "Fuel Cell Systems", Plenum Press, London(1993).
- Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York(1989).
- Mitchell Jr., W.: "FUEL CELL", Academic Press, London(1963).
- Carvallaro, S., Passalacqua, E., Maggio, G. and Patti, A.: "Fuel Cell Seminar, Program and Abstracts", Courtesy Associates Inc., Washington D.C., 442(1996).
- U. S. Department of Energy, "Fuel Cells, A Handbook(Revision 3)", Office of Fossil Energy, Morgantown Energy Technology Center, Morgantown, West Virginia(1994).
- Shore, D., Maru, H., Uchida, I. and Selman, J. R.: "Carbonate Fuel Cell Technology", The Electrochemical Society Inc.(1993).
- Carvallaro, S., Freni, S., Cannistraci, R. and Aquino, M.: *Int. J. of Hydrogen Energy*, **17**(3), 181(1992).
- Ahn, Y. J., Jung, K. Y., Ju, J. B., Nam, S. W., Oh, I. H., Lim, T. H. and Hong, S. A.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 830(1994).
- Thomas, L. W. and Wilemski, G.: *J. of Electrochem. Soc.*, **130**(1), 48(1983).
- Rostrup-Nielsen, J. R.: "Catalytic Steam Reforming", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo(1984).
- Wee, J. H. and Chun, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 419(1997).
- Kim, D. H. and Lee, T. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 396(1991).
- Choi, Y. S., Song, H. K. and Chang, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 9(1995).
- "JANAF Thermodynamics Tables 3rd Ed.", J. of Physical and Chemical Reference Data(1985).
- Incropera, F. P. and Dewitt, D. P.: "Introduction to Heat Transfer", 825(1989).
- Mori, T., Higashiyama, K. and Yoshioka, S.: *J. of Electrochem. Soc.*, **136**(8), 2230(1989).
- Kreith, F.: "Principles of Heat Transfer", Intext Press, New York (1973).
- Chun, H. S., Shin, D. C., Choi, Y. T., Lee, D. Y., Kim, K. and Lee, H. I.: "Technical Paper on Development of 2KW MCFC", The Ministry of Trade, Industry & Energy(1996).
- Yuh, C. Y. and Selman, J. R.: *J. of Electrochem. Soc.*, **138**(12), 3642 (1991).