

고체산화물 연료전지의 동적 성능 특성 해석

양진식[†] · 손정락^{*} · 노승탁^{**}

Analysis of Dynamic Performance of Solid Oxide Fuel Cells

Jin Sik Yang[†], Jeong L. Sohn^{*} and Sung Tack Ro^{**}

Key Words : SOFC(고체산화물 연료전지), Dynamic simulation(동적 모사), Performance(성능), Cell temperature(연료전지 작동온도), Cell voltage(셀 전압)

Abstract

Model for the dynamic simulation of dynamic behaviors of a solid oxide fuel cell (SOFC) is provided. This model is based upon (1) coupled mass and heat transfer characteristics and (2) important chemical reactions such as electrochemical and reforming reaction in high temperature fuel cells such as SOFC. It is found that the thermal inertia of solid materials in SOFC plays an important role to the dynamic behavior of cell temperature. Dynamic characteristics of cell voltage, power and chemical compositions with different levels of load changes are investigated.

기호설명	\dot{z} : 화학반응량 [kmol/s]
	ρ : 밀도 [kg/m ³]
A_c : 반응면적 [m ²]	상첨자
C_s : 고체부의 비열 [kJ/kg·K]	n : 이전 시간
h : 단위질량 당 엔탈피 [kJ/kg]	$n+1$: 현재 시간
\bar{h} : 단위몰 당 엔탈피 [kJ/kmol]	하첨자
j : 전류밀도 [A/m ²]	c : 연료전지
M_s : 고체부의 질량 [kg]	i : 입구
n : 몰 수 [kmol]	k : 화학종
\dot{n} : 몰 유량 [kmol/s]	o : 출구
P : 압력 [bar]	s : 고체부
R : 기체상수 [kJ/kmol·K]	
T : 온도 [K or °C]	
t : 시간 [sec]	
V : 체적 [m ³]	
V_c : 전압 [V]	
\dot{W} : 출력 [kW]	

1. 서론

연료전지는 연료의 화학 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시킬 수 있는 직접 변환 에너지 시스템(Direct Conversion Energy System)으로써 연료를 열 에너지, 기계적 에너지를 거쳐 전기 에너지로 변환시키는 내연기관, 가스터빈 등의 열기관에 비해 효율이 상대적으로 높은 편이다. 또한 수소를 대표되는 청정연료의 사용으로 오염물질 배출이 적은 환경친화적인 동력장치이기 때문에 최근 그

[†] 서울대학교 대학원 기계항공공학부

^{*} 교신저자, 서울대학교 기계항공공학부
E-mail : jlsohn@snu.ac.kr
TEL : (02)880-7434 FAX : (02)889-6205

^{**} 서울대학교 기계항공공학부

이용이 다양한 분야로 확대되고 있다. 그 중에서도 세라믹 계열의 고체 전해질 및 전극을 사용하는 고체산화물 연료전지는 700~1,000°C 정도의 고온에서 작동하기 때문에 연료전지 중 열효율이 가장 높을 뿐만 아니라, 고온의 배기가스를 이용하여 열병합 발전으로 구성하거나 가스터빈 등과의 복합 구동에 의한 하이브리드 시스템을 구성하여 운영함으로써 에너지 사용을 극대화시킬 수 있는 장점이 있다⁽¹⁾.

타 열기관과 마찬가지로 연료전지도 주어진 사양에서의 작동 조건인 설계점(Design Point)에서 주로 작동하도록 개발되지만, 부하 변동이 심할 경우 설계점을 벗어난 탈설계(Off-Design) 영역에서의 운전이 불가피하다. 이 경우 탈설계 운전 영역에서의 성능 특성도 중요하지만, 부하 변동 과정 중의 성능의 동적 거동도 매우 중요한 고려 요인이 될 수 있다. 특히 고체산화물 연료전지와 같은 고온에서 작동하는 연료전지의 경우 동적 성능 변화에 따른 작동 온도의 변화는 전해질 및 전극에서의 열피로에 의한 수명 저하의 주요 요인이 되고 있다. 뿐만 아니라, 부하 변동 구간에서의 동적 거동 특성은 시스템의 운전 제어에 필요한 매우 중요한 정보를 제공해 줄 수 있다.

본 연구에서는 고체산화물 연료전지의 부하 변동에 따른 동적 성능 특성을 수치적 모사기법을 이용하여 해석하여 그 결과를 분석하였다. 이를 위하여 고체산화물 연료전지 내에서의 전기화학 반응을 비롯한 각종 화학 반응들의 동적 거동을 고려하였다.

2. 고체산화물 연료전지의 작동 특성

연료전지는 일반적으로 연료극과 공기극의 두 전극(Electrode)과 전해질(Electrolyte)로 구성되어 있다. 연료극과 공기극으로부터 공급되는 연료와 공기는 두 전극과 전해질 사이의 표면에서 전기화학 반응이 이루어지며, 이를 통하여 전력(출력)이 생산된다. 연료전지의 종류는 이러한 전기화학 반응의 특성에 따라 구분이 되는데, 고체산화물 연료전지의 경우에는 고온 환경에서 산소 이온(O²⁻)의 전달이 가능한 YSZ(Yttria-stabilized Zirconia)등을 비롯한 세라믹 계열의 고체산화물(Solid Oxide) 전해질을 이용하는 연료 전지로서, 수소와 산소에 의한 대표적인 전기화학 반응은 아래의 식과 같다.

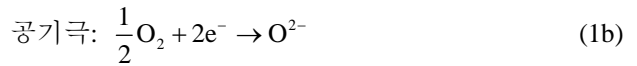
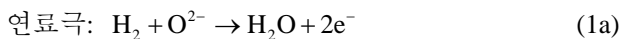
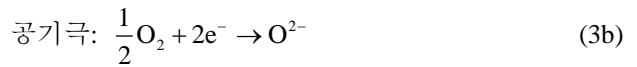
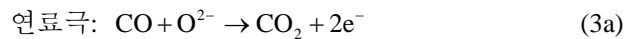


Fig. 1 에서와 같이 산소 이온은 공기극과 전해질 사이의 표면에서 생성되어 전해질을 통과하여 연료극으로 전달된다. 연료극에서는 산소 이온이 수소와 결합하여 물과 전자(Electron)를 생성하게 되며, 전자는 외부 회로를 통하여 공기극으로 이동하는데 이에 따라 생성된 전류와 두 전극 사이의 전압차에 의해서 전력이 생산된다. 따라서, 고체산화물 연료전지의 핵심은 산소 이온만을 전달시키는 고체산화물 전해질이라고 볼 수 있다. 또한, 위의 두 가지 전기화학 반응을 합칠 경우 아래와 같은 일반적인 화학 반응식으로 변환시킬 수 있다.



식(1)의 전기화학 반응과 식(2)의 반응의 차이는 발열반응인 식(2)의 화학 반응을 통하여 생성되는 열에너지의 일부가 식(1)의 경우에는 전기적 에너지로 변환되는 것으로 설명될 수도 있다.

고체산화물 연료전지의 또 다른 특성은 수소 이외에도 산소 이온 형성이 가능한 모든 종류의 화학성분을 연료로 사용이 가능하다는 점이다. 예를 들어, 일산화탄소를 연료로 사용할 경우의 고체산화물 연료전지에서의 전기화학 반응은 다음과 같다.



이에 따른 전체 반응은 아래와 같다.

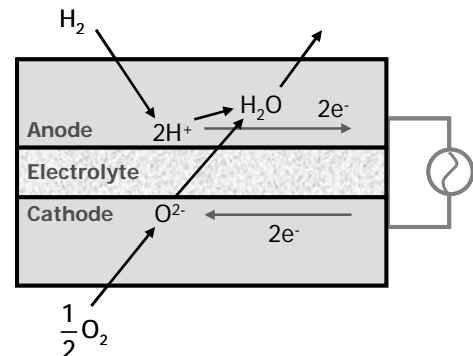
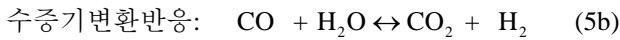
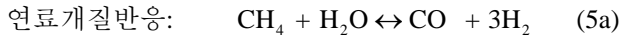


Fig. 1 Schematic diagram of a solid oxide fuel cell



뿐만 아니라, 고체산화물 연료전지의 경우 작동 온도가 고온이고 연료극에서 전기화학 반응에 의해서 생성되는 물을 이용할 경우 내부 개질이 가능하여 메탄 등을 비롯한 화석연료 계열의 연료가 사용이 가능하다. 이 경우 연료극 내부에서는 식(1a) 혹은 (3a)의 전기화학 반응과 함께 다음과 같은 수증기 개질 반응이 일어나게 된다.



따라서, 위의 반응을 통하여 연료극에서 생성되는 수소와 일산화탄소는 전기화학 반응에 의하여 공기극에서의 산소와 결합하여 출력을 생산하게 된다. 연료전지에서의 전기화학 반응을 통하여 생산되는 출력의 양은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\dot{W}_c = V_c j A_c \quad (6)$$

여기서, 셀 전압 V_c 는 두 전극 사이의 전압차로써 전기화학 반응에서의 Gibbs에너지 차이에 의한 개방회로 전압과 전극 및 전해질에서의 각종 전압 손실의 차이로부터 구할 수 있다^(2,3). 또한, 연료전지의 단위 반응면적(A_c) 당 전류로 정의되는 전류 밀도(j)는 아래와 같이 전기화학 반응에 참여한 연료 유량의 함수로 표현할 수 있다.

$$j = 2F(\dot{z}_{\text{H}_2} + \dot{z}_{\text{CO}}) / A_c \quad (7)$$

연료전지에 공급된 연료 중 70~80%내외만 전기화학 반응에 참여하고 나머지는 출구로 배출시키는데, 이는 연료전지 출구부분에서의 연료 고갈에 의한 급격한 전압 손실을 방지하기 위함이 주목적이다. 이와 같이 공급된 연료량에 대한 반응한 연료량의 비를 연료 이용률(Fuel Utilization Factor)

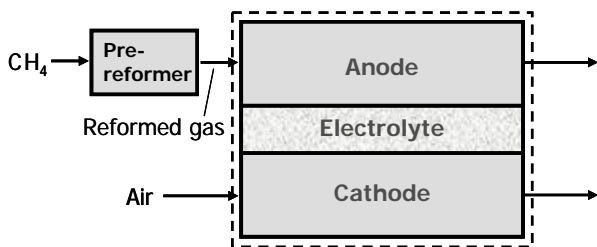


Fig. 2 Schematic diagram of a SOFC system including pre-reformer

이라고 정의한다. 전기화학 반응에 참여하는 산소의 양은 식(2) 및 (3)에서와 같이 반응에 참여하는 연료의 양에 따라 결정되며, 연료전지에 공급되는 공기량에 대한 전기화학 반응에 참여하는 산소량의 비를 공기 이용률(Air Utilization Factor)로 정의한다.

3. 동적 거동의 수학적 모델링

고체산화물 연료전지의 동적 거동을 수학적으로 표현하기 위해서 연료전지를 Fig. 2 에서와 같이 lumped system 으로 취급하였으며, 아래와 같은 가정들을 하였다.

- (1) 연료전지에 공급되는 주 연료는 메탄이며, 연료전지에 공급되기 이전에 외부 개질기에서 수증기 개질 반응을 통하여 개질되었다.
- (2) 연료 및 공기를 포함하는 모든 물질들은 이상기체이다.
- (3) 연료전지는 외부로의 열 손실 없이 단열되어 있다.
- (4) 연료전지 내부의 열역학적 상태(온도, 압력 등)와 물질들의 화학 조성은 연료전지 출구 조건과 동일하다.
- (5) 전해질 등 연료전지의 고체부 온도는 출구 온도와 동일하다.

외부 개질기에서 식(5)의 수증기 개질 반응을 통하여 공급된 연료는 반응 온도에 따라 메탄, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기 등의 물질들로 구성되며, 이러한 물질들은 연료전지의 연료극으로 유입되면서 연료극 내부에서의 내부 개질 과정을 통하여 다시 한번 개질된다. 내부 개질 반응에서의 메탄의 개질율은 연료 개질 반응식(식(5a))로부터 Achenbach⁽⁴⁾가 제안한 아래의 식을 통하여 표현할 수 있다.

$$\dot{r}_{\text{CH}_4} = k_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} \exp(-E_{\text{CH}_4} / RT) \quad (8)$$

여기서, k_{CH_4} 의 값은 4274 mol/m²·bar·s이고, 메탄의 활성화 에너지인 E_{CH_4} 의 값은 82 kJ/mol이다.

또한, 수증기 변환 반응(식(5b))에 의한 일산화탄소의 개질 반응은 메탄의 개질 반응에 비해서 빠른 시간에 이루어지므로 화학평형 상태에 있다고 가정하였다⁽⁴⁾.

연료전지에서의 전기화학 반응은 일종의 발열반응으로써 열이 발생하게 되는데, 발생된 열의 일

부는 흡열반응인 연료극에서의 개질 반응에 소모되고 나머지는 연료전지 내부에서의 연료와 공기의 온도를 상승시키는 역할을 하게 된다. 연료와 공기의 온도는 다시 개질 및 전기화학 반응에 영향을 미치게 되며, 고체산화물 연료전지와 같은 고온형 연료전지의 경우에는 열전달 특성이 물질 전달에 미치는 영향이 더욱 커지게 된다.

고체산화물 연료전지 내부에서의 물질전달의 동적 특성은 아래와 같은 질량 보존 방정식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dn_{k,c}}{dt} = \dot{n}_{k,i} - \dot{n}_{k,o} + \dot{n}_{k,r} \quad (9)$$

여기서, $\dot{n}_{k,r}$ 은 연료전지의 개질 반응과 전기화학 반응에 의해서 생성되거나 소멸되는 화학성분들의 양을 나타낸다. 예를 들어, 연료전지 내부에서 수소의 전기화학 반응이 \dot{z} 만큼 일어난다면 수소에 의한 전기화학 반응에 관계되는 물질들의 질량 보존 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dn_{H_2,c}}{dt} = \dot{n}_{H_2,i} - \dot{n}_{H_2,o} - \dot{z} \quad (10a)$$

$$\frac{dn_{O_2,c}}{dt} = \dot{n}_{O_2,i} - \dot{n}_{O_2,o} - \frac{\dot{z}}{2} \quad (10b)$$

$$\frac{dn_{H_2O,c}}{dt} = \dot{n}_{H_2O,i} - \dot{n}_{H_2O,o} + \dot{z} \quad (10c)$$

여기서, 첨자 i 및 o 는 각각 연료전지의 입구 및 출구를 나타낸다.

위에서 기술한 바와 같이 고체산화물 연료전지 내부에서의 물질전달 특성은 열전달 현상과 밀접한 관계가 있으므로 다음과 같은 연료전지 내부에서의 에너지 보존 방정식을 함께 고려하여야 한다.

$$M_s C_s \frac{dT_c}{dt} + V \frac{d(\rho h)_c}{dt} = \sum \dot{n}_{k,i} \bar{h}_{k,i} - \sum \dot{n}_{k,o} \bar{h}_{k,o} - \dot{W}_c \quad (11)$$

위 식에서 좌변의 첫째 항은 연료전지의 전해질, 전극 등의 고체부에 의한 열관성(Thermal Inertia)을 나타내고, 두 번째 항은 화학물질들이 갖는 열관성을 나타낸다. 그리고 우변의 처음 두 항은 연료전지 입·출구에서의 에너지 유입 및 유출량을 나타내며, \dot{W}_c 는 식(6)에 의해서 계산되는 연료전지의 출력이다. 또한, 연료전지의 화학 반응에 참여하는 모든 물질들은 이상기체로 가정하였으므로 연료전

지 내부에서의 모든 물질은 아래의 이상기체 상태 방정식을 만족하여야 한다.

$$n_{k,c} = \frac{P_{k,c} V}{RT_c} \quad (12)$$

따라서, 위의 식(9)-(12)들은 고체산화물 연료전지 내부에서의 물질 및 열전달의 동적 거동을 지배하는 방정식이며, 이를 통하여 연료전지의 동적 성능 거동 특성을 분석할 수 있다. 본 연구에서는 이를 위하여 시간 영역에서의 내재적(Implicit) 유한 차분법을 이용한 수치해석 기법을 적용하였으며, 질량 및 에너지 보존 방정식의 차분 방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{n_{k,c}^{n+1} - n_{k,c}^n}{\Delta t} = \dot{n}_{k,i}^{n+1} - \dot{n}_{k,o}^{n+1} + \dot{n}_{k,r} \quad (13)$$

$$M_s C_s \frac{T_c^{n+1} - T_c^n}{\Delta t} + V \frac{\rho_c^{n+1} h_c(T_c^{n+1}) - \rho_c^n h_c(T_c^n)}{\Delta t} = \sum \dot{n}_{k,i}^{n+1} \bar{h}_k(T_i^{n+1}) - \sum \dot{n}_{k,o}^{n+1} \bar{h}_k(T_c^{n+1}) - \dot{W}_c \quad (14)$$

위의 차분 방정식들로부터 고체산화물 연료전지의 성능 특성을 해석하는 과정은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) $t=0$ 에서 연료전지의 초기 성능 조건을 설정한다. 여기서, 초기 성능 조건은 시동 직전의 연료전지의 상태이거나 부하변동 직전의 정상 상태 운전 조건 등이 될 수 있다.
- (2) $t=t+\Delta t$ 에서 각 화학성분들의 차분화된 질량 보존 방정식(식(13))을 이용하여 출구에서의 각 화학성분의 유량을 구한다. 연료전지 내부에서의 화학성분의 양을 구하기 위해 이상기체 상태 방정식(식(12))을 이용한다.
- (3) $t=t+\Delta t$ 에서 에너지 보존 방정식을 차분화한 식(14)로부터 연료전지의 작동 온도를 구한다. 이 과정 중에 필요한 연료전지의 출력(\dot{W}_c)은 식(6)으로부터 구할 수 있고, 이 식을 구성하고 있는 전압과 전류는 연료전지의 작동 온도와 각 화학성분의 함수로부터 구할 수 있다^(2,3).
- (4) 각 시간에서 구해진 값들을 이전 값으로 지정하고, 지정된 시간이 경과할 때까지 혹은 연료전지가 정상상태에 도달할 때까지 위의 (2)-(3)의 과정을 반복하여 수행한다.

4. 결과 및 고찰

고체산화물 연료전지의 동적 성능 특성을 분석하기 위한 기본 모델로써 본 연구의 선행 연구⁽²⁾에서 채택한 고체산화물 연료전지 동력 시스템을 기준으로 한 Table 1 과 같은 작동 조건을 선정하였다. 또한, 본 연구에서는 정상상태 운전 조건으로부터의 부하 변동 과정 중의 동적 거동 특성을 분석함을 목적으로 설정하였다. 이를 위해서 Table 1 을 기반으로 한 연료전지의 정상상태 운전 조건을 설계점 성능 해석을 통하여 구하고, 그 결과를 Table 2 에 정리하였다.

정상상태 운전 조건에서의 부하 변동은 고체산화물 연료전지가 포함된 동력 시스템의 제어장치로부터 공급 연료의 제어에 이어진다고 가정하여 부하 변동을 공급 연료량의 변동으로 가정하였다. 앞서 기술한 연료 이용률의 정의에 따라 연료전지에서의 연료 이용률이 일정할 경우 공급 연료의 변화량은 전류밀도에 비례함을 알 수 있다.

본 연구에서는 메탄이 외부 개질기를 통하여 일차적으로 개질된 후 개질된 혼합물이 고체산화물 연료전지로 공급되는 경우의 성능 특성을 분석하였다. 이 경우 공급되는 연료는 수소 이외에 개질 반응을 통하여 생성되는 물질과 개질 반응 이후 잔량의 메탄 등으로 구성된 혼합물이다.

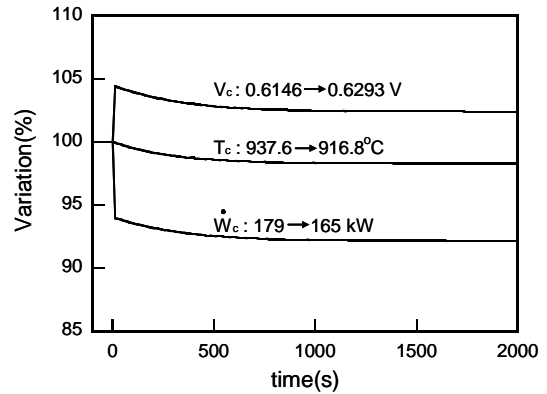
Fig. 3 은 설계점에서의 정상상태로부터 부하가 10% 감소하였을 경우에 대한 고체산화물 연료전지의 동적 성능 특성 해석 결과를 보여주고 있다. 연료전지의 작동 온도는 부하 변동 후 고체부의 열관성에 의해서 시간이 지남에 따라 서서히 감소하여 Fig. 3(a)에서 보는 것처럼 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 부하 변동 후 정상상태 온도에 1% 오차 이하로 도달하는데 걸리는 시간은 200 초 정도, 완전히 정상상태(0.1% 오차 이하)에 도달하는 데는 800 초 이상이 걸림을 알 수 있었다. 셀 전압은 작동 압력, 화학성분의 구성, 작동 온도 등의 함수로 표현되는데, 현재의 시스템에서는 작동 압력이 일정하므로 작동 온도의 영향이 절대적이다. 부하의 갑작스런 감소로 인해 초기 단계에는 전압이 증가하지만, 작동 온도의 영향으로 점점 감소하여 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 부하의 감소, 즉 전류밀도의 감소에 따른 전압의 증가 특성은 연료전지의 성능 선도를 통해서 확인할 수 있다⁽¹⁾. 출력의 경우 부하변동 초기에는 전류밀도의 영향으로 급격하게 떨어지지만, 그 이후에는 전압과 같은 비율로 감소함을 알 수 있다. 이는 출력이 전류밀도와 전압에 비례하기 때문이다.

Table 1 Operating conditions of a solid oxide fuel cell

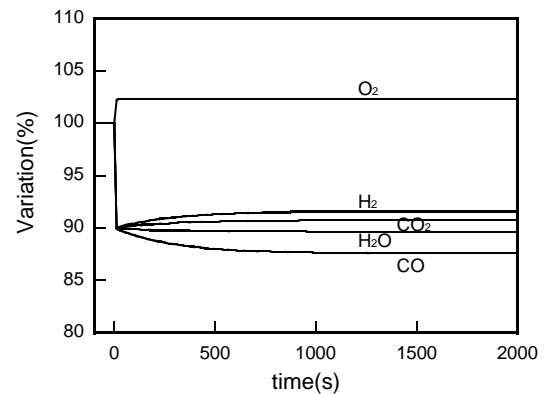
Chemical composition of fuel	CH ₄ 10% CO 10% H ₂ O 30%	H ₂ 30% CO ₂ 20%
Current density	3200 A/m ²	
Inlet temperature	Fuel	750°C
	Air	750°C
Operating pressure	2.9 bar	
Activation area	96 m ²	
Fuel utilization factor	0.7	

Table 2 Results of performance analysis of solid oxide fuel cell at the design-point operating condition

Air mass flow rate	0.5897 kg/s
Fuel mass flow rate	0.0546 kg/s
Cell voltage	0.6146 V
Cell temperature	937.6°C
SOFC AC Power	179 kW



(a) Cell temperature, voltage, and power



(b) Composition

Fig. 3 Cell performance variation after 10% stepwise load change

Fig. 3(b)는 연료전지 출구에서의 구성 물질의 화학조성의 유량 변화를 보여주고 있다. 수소뿐만 아니라 산소, 수증기 등도 부하 변동 초기에 급격하게 변화하는 경향을 보인다. 한편, 부하 변동에 따른 공급 연료의 감소로 전류밀도가 줄어들 경우 연료의 입구 유량도 줄어들기 때문에 설계점 작동 조건의 경우보다 산소 이용량이 감소한다. 따라서 공기 유로 입구에서 산소의 유량은 일정하지만 부하 변동이 있기 전 상태를 기준으로 했을 때, 산소 유량의 상대값은 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4 는 고체산화물 연료전지의 부하가 110%,

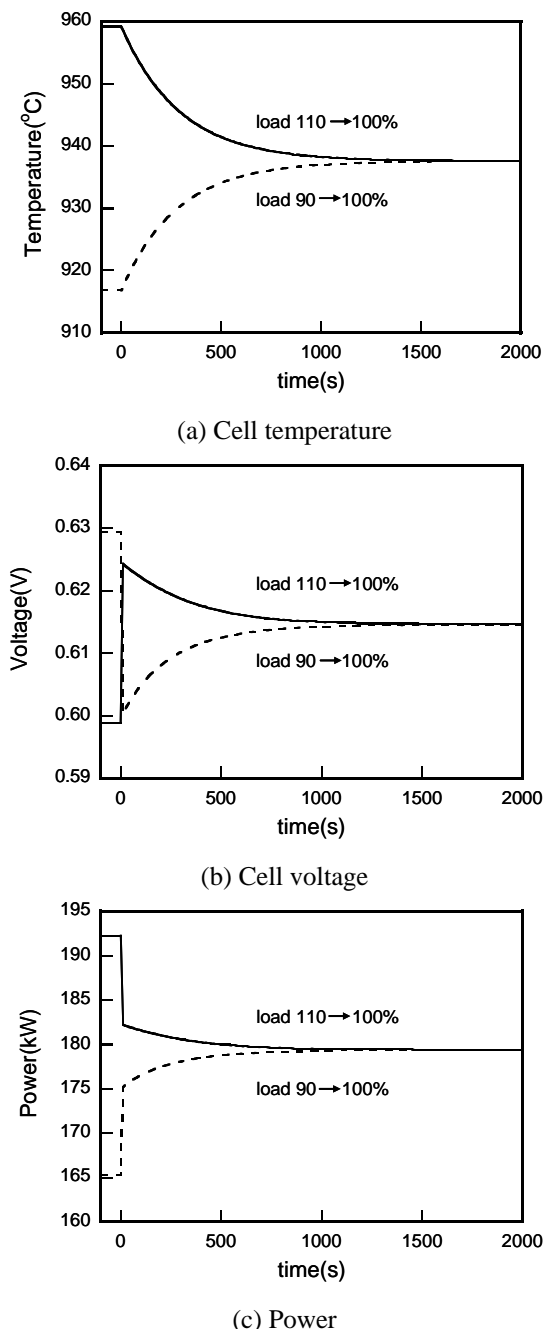


Fig. 4 Cell performance variation after stepwise load change from 90% or 110% to 100%

90%로 서로 다른 상태에서 설계점 작동 조건, 즉 100% 부하 상태로 이동할 경우에 대한 성능 특성 변화를 보여주고 있다. 부하가 감소할 경우에는 연료전지 작동 온도와 출력은 감소하지만, 반대로 부하가 증가할 경우에는 증가함을 알 수 있다. 반면에, 셀 전압의 경우에는 부하가 감소할 경우에는 초기 단계에 급격히 증가하다가 감소하면서 정상상태에 도달하지만, 반대의 경우에는 초기 단계에 급격히 감소한 후 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 따라서, 초기 상태와는 상관없이 시간이 경과함에 따라 온도, 전압, 출력 등이 동일한 수준에 도달함을 확인할 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 고체산화물 연료전지의 부하 변동에 따른 동적 성능 특성을 해석적으로 분석하였으며, 다음과 같은 주요 결과들을 도출할 수 있었다.

- (1) 고체산화물 연료전지의 작동 온도는 연료전지 고체부의 열관성의 영향으로 서서히 감소하여 부하가 90%일 때는 800 초 가량 후에 거의 정상상태에 도달하였다.
- (2) 부하변동에 따른 연료전지의 셀 전압은 부하 감소 초기단계에서는 급격히 증가한 후 온도의 영향으로 서서히 줄어들어 정상상태에 도달하였고, 출력은 초기단계에서 급격히 감소한 후 전압과 동일한 형태의 경향을 보였다.
- (3) 부하가 서로 다른 두 상태에서 동일한 부하로 이동하였을 때, 시간이 경과함에 따라 동일한 성능에 도달함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- (1) Larminie, J. and Dicks, A., 2003, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, England.
- (2) Bae, B. H., Sohn, J. L., and Ro, S. T., 2003, "Thermodynamic Modeling and Performance Analysis of a Power Generation System Based on the Solid Oxide Fuel Cell," ASME Paper FUEL CELL2003-1735.
- (3) Song, T. W., Sohn, J. L., Kim, J. H., Kim, T. S., Ro, S. T., and Suzuki, K., 2004, "Modeling for the Performance Analysis of a Tubular SOFC/MGT Hybrid Power System," *Proceedings of the KSME 2004 Spring Annual Meeting*, pp. 2070-2075.
- (4) Achenbach, E., 1994, "Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack," *Journal of Power Sources*, Vol. 49, pp. 333-348.