

고체산화물연료전지의 시뮬레이션을 위한 전기화학모델

*박 준근¹⁾, 이 신구²⁾, **배 중면³⁾

Electrochemical model for the simulation of solid oxide fuel cells

*Joonguen Park, Shinku Lee, **Joongmyeon Bae

Key words : solid oxide fuel cell(고체산화물연료전지), simulation(시뮬레이션), electrochemical reaction(전기화학반응)

Abstract : This study presents 0-dimensional model for solid oxide fuel cells(SOFCs). The physics of the cell and the simplifying assumptions are presented, and only hydrogen participates in the electrochemical reaction. The electrical potential is predicted using this model. The Butler-Volmer equation is used to describe the activation polarization and the exchange current density is changed according to the partial pressure of reactants and the temperature. The electrical conductivities of electrodes and an electrolyte are calculated for the ohmic polarization. Material characteristics and temperature affect those factors. Analysis of concentration polarization based on transport of gaseous species through porous electrodes is incorporated in this model. Both binary diffusion and Knudsen diffusion are considered as the diffusion mechanism. For validation, simulation results at this work are compared with our experimental results and numerical results by other researchers.

Nomenclature

c_p : specific heat, J/g·K
 D_{AB} : binary diffusivity, m²/s
 D_{AK} : Knudsen diffusivity, m²/s
 F : Faraday's constant, 96485 C/mol
 \hat{g}_f : gibbs free energy, J/mol
 \hat{h}_f : enthalpy, J/mol
 j : current density, A/m²
 j_0 : exchange current density, A/m²
 M : molecular weight, g/mol
 P_i : partial pressure of species i
 R : gas constant, 8.314 J/mol · K
 \hat{r} : mean pore radius, m
 \hat{s} : entropy, J/mol · K
 t_k : thickness of material k, m
 V : voltage, V

ζ : tortuosity
 η_{act} : activation loss, V
 η_{conc} : concentration loss, V
 η_{ohm} : ohmic loss, V
 ρ_k : electrical conductivity of material k, W/m/K
 σ_{AB} : collision diameter, Å
 Ω_{AB} : collision integral

subscrip

a : anode
 c : cathode
 el : electrolyte

Greek letters

α : transfer coefficient
 β_1, β_2 : electrical conductivity constant
 γ : exchange current density constant
 ε : porosity

-
- 1) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
 E-mail : joonguen@kaist.ac.kr
 Tel : (042)350-3085 Fax : (042)869-8207
 - 2) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
 E-mail : aerobrain@kaist.ac.kr
 Tel : (042)350-3085 Fax : (042)869-8207
 - 3) 한국과학기술원 기계항공시스템 학부
 E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
 Tel : (042)350-3045 Fax : (042)869-8207

1. 서론

연료전지는 고효율, 저소음, 저진동의 장점을 가지는 친환경 동력장치이다. 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 이온전도성을 가지는 세라믹 재료를 전해질로 사용하며 600°C 이상의 작동온도를 가지는 고온형 연료전지이다.¹⁾ 고온에서 동작하며 밀폐형 구조를 가지는 SOFC의 특징으로 인해 내부의 온도변화 및 농도변화를 측정하는데 한계가 있다. 그러므로 이러한 변화를 예측하고 고성능의 SOFC를 설계하기 위하여 SOFC 시뮬레이션 모델 개발이 필수적이다. 본 논문에서는 0차원의 SOFC 모델을 개발하고 온도 및 분압 변화에 따른 전위를 예측하고자 한다.

2. 전기화학모델

SOFC의 전위에 영향을 미치는 다양한 변수들이 존재하지만 일반적인 가정을 통하여 수치해석 모델을 단순화할 수 있다. 본 논문에서는 단전지의 전압을 계산하기 위하여 다음과 같은 식을 사용한다.²⁾

$$V = E - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (1)$$

2.1 개회로전압(Open Circuit Voltage)

개회로전압(OCV)은 이론적인 최대 전압이며 Nernst 식을 통하여 계산할 수 있다.²⁾

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}\right) \quad (2)$$

깁스자유에너지(Gibbs free energy)는 엔탈피(Enthalpy) 및 엔트로피(Entropy)로 표현할 수 있으며, 엔탈피 및 엔트로피는 비열의 적분을 통해 계산할 수 있다. 상세한 전개는 Table 1 및 Table 2에 나타난다.

Table 1 Thermodynamics parameters²⁾

$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T \Delta \bar{s}$	(3)
$\Delta \bar{h}_f = \bar{h}_{f,H_2O} - \bar{h}_{f,H_2} - 0.5\bar{h}_{f,O_2}$	(4)
$\Delta \bar{s} = \bar{s}_{H_2O} - \bar{s}_{H_2} - 0.5\bar{s}_{O_2}$	(5)
$\bar{h}_T = \bar{h}_{298.15} + \int_{298.15}^T \bar{c}_p dT$	(6)
$\bar{s}_T = \bar{s}_{298.15} + \int_{298.15}^T \bar{c}_p \frac{dT}{T}$	(7)
$\bar{c}_p = A + B \cdot T^C + D \cdot T^E + F \cdot T^G$	(8)

Table 2 Coefficients of specific heat²⁾

	A	B	C	D	E	F	G
H ₂ O	143.05	-58.040	0.25	8.2751	0.5	-0.036989	1.0
H ₂	56.505	-22222.6	-0.75	116500	-1	-560700	-1.5
O ₂	37.432	2.0102e-5	1.5	-178570	-1.5	2368800	-2.0

2.2. 활성화 손실(Activation Loss)

전기화학반응이 일어나기 위해서는 에너지장벽(energy barrier)을 넘어야하며 이를 위해서는 활성화 에너지(Activation energy)가 필요하다. 그리고 이러한 전기화학 반응이 일어나는 과정에서 발생하는 에너지손실이 활성화 손실이며 Butler-Volmer 식을 통해 계산할 수 있다.³⁾

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\alpha \frac{n_e F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-(1-\alpha) \frac{n_e F \eta_{act}}{RT}\right) \right\} \quad (9)$$

가정을 통하여 Butler-Volmer 식은 Tafel 식과 선형전류전위관계(Linear current-potential relation)으로 표현할 수 있다.⁴⁾ 활성화 손실이 높은 영역(0.28V 이상)에서는 Butler-Volmer 식의 두 번째 항이 첫 번째 항보다 아주 작기 때문에 두 번째 항을 무시할 수 있다. 그러므로 높은 활성화손실 영역에서는 Tafel 식(Eq.10)을 사용할 수 있다. 활성화 손실이 낮은 영역(0.1V 이하)에서는 Butler-Volmer 식이 일차함수와 같은 형태를 가지기 때문에 선형전류전위관계(Eq.11)를 적용할 수 있다.

$$\eta_{act} = -\left(\frac{RT}{\beta n_e F}\right) \ln(j_0) + \left(\frac{RT}{\beta n_e F}\right) \ln(j) \quad (10)$$

$$\eta_{act} = \frac{RT}{n_e F j_0} j \quad (11)$$

그러나 전기화학반응의 정반응 및 역반응이 동일한 반응성을 가진다고 가정할 경우 α 는 0.5가 되며, Butler-Volmer 식을 Eq.12과 같은 형태로 변화시킬 수 있다. 본 논문에서는 활성화손실을 계산하기 위하여 Eq.12를 사용한다.

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{n_e F} \ln\left(\frac{j}{2j_0} + \sqrt{\left(\frac{j}{2j_0}\right)^2 + 1}\right) \quad (12)$$

활성화 손실의 정확한 예측을 위해서 교환전류밀도(exchange current density)가 중요한 요인으로 작용한다. 교환전류밀도는 연료극과 공기극의 전기화학반응이 평형상태(Equilibrium)에 도달했을 때의 전류밀도이다. 교환전류밀도가 높다는 것은 전기화학반응성이 높다는 것을 의미한다. 교환전류밀도 계산식은 연료극의 경우 Eq.13, 공기극의 경우 Eq.14로 나타낼 수 있다.⁵⁾

$$j_{0,a} = \gamma_a \left(\frac{p_{H_2}}{p_0}\right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right) \exp\left(-\frac{E_{act,a}}{RT}\right) \quad (13)$$

$$j_{0,c} = \gamma_c \left(\frac{p_{O_2}}{p_0} \right)^{0.25} \exp \left(-\frac{E_{act,c}}{RT} \right) \quad (14)$$

2.3. 저항 손실(Ohmic Loss)

SOFC의 동작을 위해 산소이온은 전해질을 통과하고 전자는 연료극 및 공기극을 통해 이동해야 한다. 이 때 전기적 저항으로 인한 손실이 저항 손실이다. 저항 손실은 Eq.15와 같이 각 전극 및 전해질에서 발생하는 저항 손실의 합으로 구할 수 있다.⁶⁾

$$\eta_{ohm} = j \cdot \sum_k \frac{t_k}{\rho_k} \quad (15)$$

전기적 전도성(ρ)은 재료 및 온도에 따라 달라지며 Eq.16-18로 표현할 수 있다.⁶⁾

$$\rho_a = \left(\frac{\beta_{1,a}}{T} \right) \exp \left(-\frac{\beta_{2,a}}{T} \right) \quad (16)$$

$$\rho_c = \left(\frac{\beta_{1,c}}{T} \right) \exp \left(-\frac{\beta_{2,c}}{T} \right) \quad (17)$$

$$\rho_{el} = \beta_{1,el} \exp \left(-\frac{\beta_{2,el}}{T} \right) \quad (18)$$

2.4. 농도 손실(Concentration Loss)

SOFC에 공급되는 수소 및 산소는 다공성매질인 연료극 및 공기극을 통과해야 한다. 그리고 전극과 전해질의 경계면인 삼상경계면(Triple boundary layer)에 도달하면 전기화학반응이 일어난다. 유속에 비해 다공성 매질 내부의 확산속도가 아주 낮아지기 때문에 삼상경계면에 반응물이 도달하지 못하는 물질전달한계(Mass transfer limitation)가 발생할 수 있다. 이로 인해 발생하는 손실이 농도 손실이며 Eq.19-20으로 나타낼 수 있다.⁷⁾

$$\eta_{conc,a} = -\frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(1 - (RT/2F)(t_a/D_{a,eff} p_{H_2})j)}{(1 + (RT/2F)(t_a/D_{a,eff} p_{H_2O})j)} \right] \quad (19)$$

$$\eta_{conc,c} = -\frac{RT}{4F} \left\{ \ln \left[(p_c/\delta_{O_2}) - ((p_c/\delta_{O_2}) - p_{O_2}) \times \exp \left((RT/4F)(\delta_{O_2} t_c/D_{c,eff} p_c)j \right) \right] - \ln [p_{O_2}] \right\} \quad (20)$$

확산 매커니즘은 이산화산(binary diffusion)과 Knudsen 확산(Knudsen diffusion)으로 나눌 수 있다. 이산화산은 혼합가스의 확산계수를 예측하는 방법으로서 Chapman-Enskog 이론을 적용한다. σ_{AB} 및 Ω_{AB} 는 Lennard-Jones 계수를 통해 구할 수 있다.⁸⁾

$$D_{AB} = 1.853 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (21)$$

Knudsen 확산은 분자가 다공성 매질 내부를 통과할 때 적용할 수 있으며 Eq.22를 통해 계산할

수 있다.

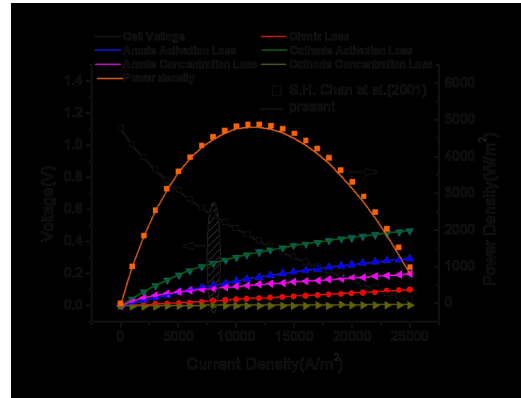
$$D_{Ak} = 97.0 \bar{r} \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (22)$$

최종적인 확산계수는 이상확산계수와 Knudsen 확산계수의 조화평균으로 구할 수 있다. 그리고 다공성(porosity)과 tortuosity의 영향을 고려하여 Eq.23과 같이 표현한다.

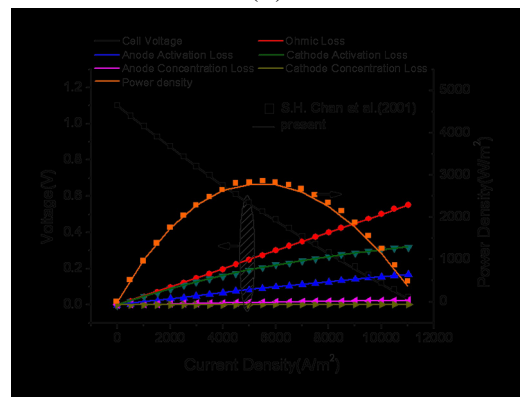
$$\frac{1}{D_{A,eff}} = \left(\frac{\epsilon}{\tau} \right) \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{Ak}} \right) \quad (23)$$

3. 검증

해석결과를 검증하기 위하여 이미 발표된 논문의 결과와 비교하였다. Fig. 1은 Chan et al.⁴⁾의 계산결과와 본 논문에서 개발된 코드를 이용한 계산결과를 비교한 것이다. Fig. 1(a)는 연료극 지지체 SOFC이며 Fig. 1(b)는 전해질 지지체 SOFC이다. 전류밀도-전압 곡선 및 각각의 전극손실이 일치함을 보여주고 있다. 계산을 위한 상수 값은 Table 3에 나타난다. 조건을 일치시키기 위하여 교환전류밀도는 상수로 정의하였다.



(a)



(b)

Fig. 1 IV-curve (a) anode supported SOFC (b) electrolyte supported SOFC⁴⁾

Table 3 Calculation based parameters

Temperature(K)	1073
Pressure(bar)	1.0
Exchange current density, anode(A/m ²)	5300
Exchange current density, cathode(A/m ²)	2000
Porosity(%)	30
Tortuosity	6

Fig. 2는 실험으로 측정된 전류밀도-전압 그래프와 시뮬레이션을 통해 얻은 결과를 비교한 것이다. 연료극은 Ni/YSZ이며 전해질은 YSZ, 공기극은 LSM이다. 작동온도는 750℃, 압력은 1.0bar이며 상세한 계수값은 Table 4에 나타난다.

Table 4 parameters for validation

γ_a [A/m ²]	2.13×10^8	$\beta_{1,a}$ [1/Ωm]	9.5×10^7
γ_c [A/m ²]	1.49×10^8	$\beta_{1,c}$ [1/Ωm]	4.2×10^7
t_a [μm]	750	$\beta_{1,el}$ [1/Ωm]	3.34×10^4
t_c [μm]	50	$\beta_{2,a}$	1150
t_{el} [μm]	50	$\beta_{2,c}$	1200
ε [%]	30	$\beta_{2,el}$	10300
ξ	6		

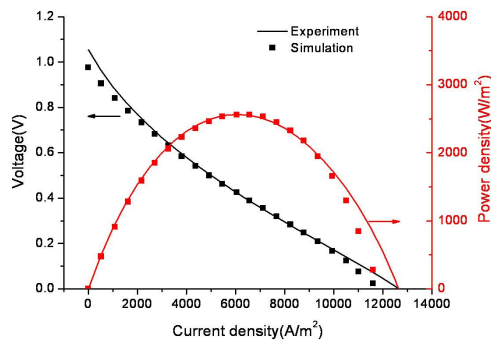


Fig. 2 IV-curve of experiment and simulation

6. 결론

SOFC의 성능예측을 위하여 0차원의 시뮬레이션 코드를 개발한다. 열역학적 관계식의 적분을 통하여 깁스에너지 및 OCV를 계산한다. 활성화 손실을 계산하기 위하여 Butler-volmer 식을 이용하고 교환전류밀도를 계산하기 위한 모델을 적용한다. 저항 손실은 온도 및 재료의 특성에 따라 달라지며 이를 반영하기 위한 전기전도성 모델을 사용한다. 공기극 및 연료극은 다공성 매질이며 물질전달한계에 의해 농도손실이 발생할 수 있다. 이상확산과 Knudsen 확산식을 이용하여 물질의 확산계수를 구하고 농도손실을 계산하기 위한 모델에 적용한다. 시뮬레이션을 통해 얻은 결과를 이미 발표된 연구결과 및 실험결과와 비교하여 검증한다. 이러한 0차원 시뮬레이션 코드를

이용하여 동일한 재료를 사용하는 SOFC 단전지에 대해 온도 및 분압 변화에 대한 성능 변화를 예측할 수 있다. 이 코드는 추후 3차원 SOFC 스택 및 시스템 해석으로 확장될 수 있다.

후기

본 과제는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지 자원인력양성사업 및 수소스테이션 국산화 기술 개발 사업, 5kW SOFC 시스템 개발 사업의 연구결과입니다.

References

- [1] O'Hayre, R., Cha, S-W., Colella, W., Prinz, F.B., 2006, "Fuel Cell Fundamentals", 1st ed., WILEY, New York.
- [2] Larminie, J., Dicks, A., 2003, "Fuel Cell Systems Explained", 2nd ed., WILEY, New York.
- [3] Zhu, H., Kee, R. J., 2003, "A general mathematical model for analyzing the performance of fuel cell membrane electrode assemblies", J. of Power Sources, Vol. 117, No. 1/2, pp. 61-74
- [4] Chan, S. H., Khor, K. A., Xia, Z. T., 2001, "A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness", J. of Power Sources, Vol. 93, No. 1/2, pp. 130-140
- [5] Calise, F., d'Accadia, M. D., Palombo, A., Vanoli, L., 2006, "Simulation and exergy analysis of a hybrid solid oxide fuel cell(SOFC)-gas turbine system", Vol. 31, No. 15, pp. 3278-3299
- [6] Ferguson, J. R., Fiard, J. M., Herbin, R., 1996, "Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells", J. of Power Sources, Vol. 58, No. 2, pp. 109-122
- [7] Kim, J.-W., Virkar, A. V., Fung, K.-Z., Mehta, K., Singhal, S. C., J. of The Electrochemical Society, Vol. 146, No. 1, pp. 69-78
- [8] Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., 2001, "Transport phenomena", 2nd ed., WILEY, New York.