

용융탄산염 연료전지 연료극 기체 유로 높이에 따른 가스 확산 및 단전지 성능 변화 연구

이정현[†], 김도형*, 김범주*, 강승원*, 임희천*

*한전 전력연구원

Effect of Anode Gas Channel Height on Gas Diffusion and Cell Performance in a Molten Carbonate Fuel Cell

JUNGHYUN LEE[†], DOHYUNG KIM*, BEUMJU KIM*, SEUNGWON KANG*, HEECHUN LIM*

*Korea Electric Power Research Institute, 65 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon-Si, 305-380, Korea

ABSTRACT

The effect of anode gas channel height on gas diffusion and cell performance in a 100 cm² class molten carbonate single cell is investigated. Single cell separators with three different channel height are used. The effect of the gas channel height on the distribution of the reactive gas concentration is evaluated by the two-dimensional concentration diffusion equation. The overpotential caused by concentration drop with different channel height is estimated by the voltage decay related to diffusion of reactants, well known as concentration polarization, using limiting current density. The estimation could have the possibility to identify the reactant mass transfer polarization in the complicate factors of the overall electrodes.

KEY WORDS : Molten carbonate fuel cell(용융탄산염 연료전지), Gas diffusion(기체 확산), Gas channel height(기체 유로 높이), Cell performance(셀 성능), Limit current density(한계 전류 밀도), Overpotential(과전압)

Nomenclature

c : molar concentration (mol/m³)
 c_x : molar concentration x variable (mol/m³)
 c_y : molar concentration y variable (mol/m³)
 D : diffusion coefficient (m²/s)
 F : faraday constant 96487 (A·s/mol)
 h : gas channel height (m)

i : current density (A/m²)
 K : mass transfer coefficient (m/s)
 L : gas channel length (m)
 n : number of electrons
 Q : molar flow rate per unit length (mol/s·m)
 R : gas constant (J/mol·K)
 T : temperature (K)
 u : flow velocity (m/s)
 U : gas utilization (-)
 V : cell voltage (V)
 y : molar fraction (-)

[†]Corresponding author : jlee@kepri.re.kr

[접수일 : 2009.9.30 수정일 : 2009.12.2 게재확정일 : 2009.12.15]

y^0 : molar fraction at inlet (-)
 η : overpotential (V)

Subscripts

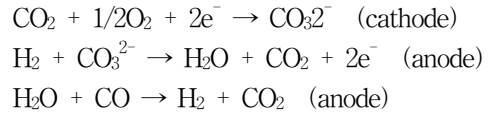
conc: concentration
 lim : limiting value
 r : reactant
 tot : total

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC)는 고효율-친환경 에너지원으로, 현재 대용량 발전용 연료전지의 개발에 성공하여 본격적인 상업화 단계에 접어들고 있다. 국내에서는 상용 기초 기반 기술을 바탕으로 250kW급 MCFC 발전시스템 proto type 개발이 진행되고 있으며, 2008년 75 kW급 MCFC 발전시스템의 운전을 성공적으로 진행한 바 있다¹⁾.

MCFC의 운전 성능을 향상시키기 위하여 최적화된 운전 조건 및 기술적 해법들에 관한 다양한 연구가 지속되고 있다. 그 중에서도 반응 기체의 이동에 따른 셀 성능 변화에 관한 연구는 셀 및 스택 구조를 결정하는데 중요한 정보를 줄 수 있다. 특히 기체 유로의 높이는 압력 손실(pressure drop), 유량 변화(gas uniformity) 및 반응 기체의 확산(diffusion)을 변화시키기 때문에 셀 성능(cell performance)에 영향을 주는 중요한 요소가 된다. 가령 기체 유로의 높이가 커지게 되면 반응 기체의 전극 표면까지의 확산 시간이 길어지게 되어 전극 표면에서의 반응 기체의 농도가 낮아지게 되고, 결과적으로 확산에 의한 과전위(overpotential)가 증가하게 될 것이다.

본 연구에서는 아래와 같은 전극 반응을 고려한 기체 유로의 높이에 따른 반응 기체의 확산에 관하여 농도 전달 함수(concentration transport analysis) 및 한계 전류 밀도(limiting current density) 등의 계산을 통하여 확산에 의한 과전위를 추론하고자 하였다.



또한, 기체 유로 높이에 따른 셀 성능의 변화를 실험을 통해 앞서 추론한 반응 기체의 확산에 의한 과전위의 변화와 비교하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치

본 연구에서는 100cm² 크기의 단전지를 이용하여 실험하였다. 연료극(anode)은 Ni-Al alloy, 공기극(cathode)은 in-situ oxidized NiO로 이루어졌으며, 매트릭스(matrix)는 Al₂O₃-fiber로 강화된 γ -LiAlO₂로, 전해질(electrolyte)은 62mol% Li₂CO₃와 38mol% K₂CO₃의 혼합물을 사용하였다(Table 1).

연료전지 프레임과 두 전극의 기체 유로가 평행하게 이루어져 있는 구조(parallel-flow gas feeding type)의 분리판(separator)은 STS 316L 재질로 Fig. 1

Table 1 Components specification

Components	Material	Thickness (mm)	Area (cm ²)
Anode	Ni-Al	0.75	121
Cathode	in-situ oxidized NiO	0.69	100
Matrix	γ -LiAlO ₂ + Al ₂ O ₃ fiber	0.3	169
Electrolyte	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ =62/38 mol%	-	-

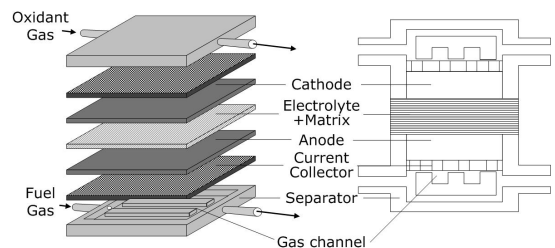


Fig. 1 A single cell structure.

Table 2 Experimental conditions

Inlet gas composition	Fuel H ₂ :CO ₂ :H ₂ O = 72:18:10 Oxidant O ₂ :CO ₂ :N ₂ = 15:30:55
Current density	1500 A/m ²
Gas utilization	Fuel 40% Oxidant 40%
Cell temperature	923 K
Pressure	0.1 MPa

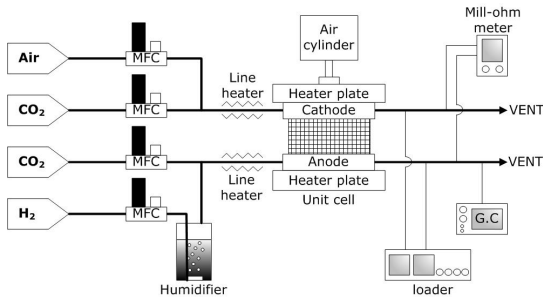


Fig. 2 Experimental apparatus for the MCFC single cell.

과 같은 형태이며, 기체 유로의 높이는 0.2mm, 0.5mm 및 1.0mm로 각각 실험하였다.

기본적인 운전 조건은 Table 2와 같으며, 운전설비는 Fig. 2와 같이 구성되었다.

2.2 기체 유로 높이에 따른 확산

유로 높이에 따른 반응 기체의 확산을 유도해내기 위해서 Fig. 3과 같은 2차원 유로 모델을 가정하여 식을 전개하였다²⁾.

기체는 x 방향으로는 대류(convection), y 방향으로는 확산(diffusion)에 의해서만 이동한다고 가정하면, 반응 기체의 농도 식은 다음과 같이 표현된다.

$$u \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = 0 \quad (1)$$

여기서 u 는 유체의 속도, D 는 반응 기체의 확산 계수이다. 운전 온도인 923 K에서 연료에 대한 H₂-CO₂의 바이너리 확산 계수 D 는 $4.79 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이다²⁾.

확산 방향(y 방향)에 따라 반응 기체의 농도 변

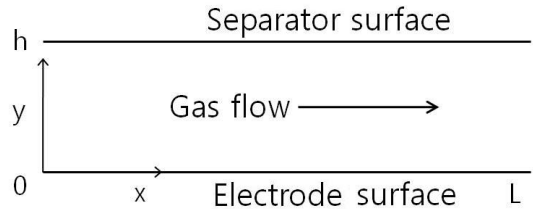


Fig. 3 Two-dimensional model of gas channel for concentration transport analysis²⁾.

화는 전극 표면에서만 나타나므로 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$D \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{i}{2F} \quad (\text{on anode}) \quad (2)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial y} = 0 \quad (\text{on separator})$$

여기서 i 는 전류 밀도, F 는 패러데이 상수, ω 는 반응 기체의 입구 반응 면(전극 면)에서의 평균 농도이다.

편미분 방정식 (1)은 아래 2개의 상미분 방정식으로 분리된다.

$$D \frac{dc_x}{dx} - \frac{\lambda c_x}{u} = 0 \quad (3)$$

$$D \frac{d^2 c_y}{dy^2} - \frac{\lambda c_y}{D} = 0$$

여기서 λ 는 분리 상수이며, 본 2차원 유로 모델에서는 아래와 같이 정의된다.

$$\lambda = uln(1 - U)/L \quad (4)$$

식 (2)의 조건에서 식 (3)의 c_y 에 관하여 해를 구하면 아래 식과 같다.

$$c_y(y) = - \frac{\left[\exp\left(y \sqrt{\frac{uln(1-U)}{LD}}\right) + \exp\left((2h-y) \sqrt{\frac{uln(1-U)}{LD}}\right) \right]}{\sqrt{\frac{uln(1-U)}{LD}} \left[\exp\left(2h \sqrt{\frac{uln(1-U)}{LD}}\right) - 1 \right]} \quad (5)$$

여기서 기체 유로의 길이 L 은 0.09m, 평균 전류 밀도는 1500 Am^{-2} 이다. 식 (5)의 결과는 복소수의

형태로 도출된다. 그러나 허수 부분은 실수 부분에 비하여 10^{-10} 배 적게 계산되므로 허수 부분은 제외하고 실수 값으로만 계산하였다.

2.3 반응기체 확산에 의한 분극

앞서 계산한 확산 현상과 관계된 전압 손실(voltage drop) 또는 농도 분극(concentration polarization)은 다음과 같은 식으로 일반적으로 표현된다^{3,4)}.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (6)$$

여기서 i_{lim} 은 한계 전류 밀도로, 전극 표면에서 반응 기체의 농도가 0이 될 때 이르는 최대 전류 밀도로 정의되며, 일반적으로 아래 식으로 표현할 수 있다.

$$i_{lim} = nFKC_0 \quad (7)$$

$$i_{lim} = \frac{nFQ_{y,r,tot}^0}{L} \quad (8)$$

식 (7)은 한계 전류 밀도가 실험 조건에 의하여 결정되는 유입되는 기체의 총 유량 Q_{tot}^0 및 반응기체의 몰 비 y^0 에 의해 계산될 수 있음을 보여준다. 여기에서는 기체 유로 깊이에 의해 변화되는 y_0 의 값이 직접적으로 한계 전류 밀도를 결정하게 된다. 기체 유로 높이에 따라 기체가 유입되는 입구에서 전극 표면의 반응 기체의 농도가 다르게 되고 이는 기체 유로를 따라 흐르면서 소비되는 반응까지 영향을 미치게 된다. 따라서 전극 표면에서 반응 기체의 농도를 높게 유지하는 것이 농도 분극을 최소화하는 방법이 될 수 있다.

3. 결과 및 토의

3.1 확산에 대한 기체 유로 높이의 영향

식 (5)의 기체 유로 높이에 따른 농도 전달 함수를 이용한 확산에 의한 반응 기체의 농도 계산 결과로부터 기체 유로 높이, 기체 이용률 및 반응기체

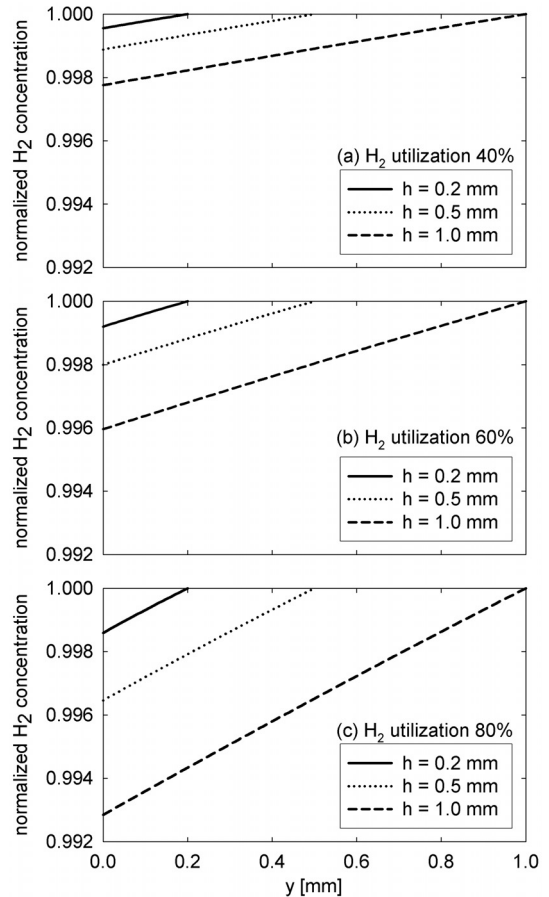


Fig. 4 H₂ concentration distribution in fuel in y-direction for various gas channel heights.

확산 사이의 관계를 살펴보았다.

Fig. 4는 기체 유로의 높이가 0.2mm, 0.4mm 및 0.8mm로 다르게 하여 각각 연료극에서 분리판으로부터 전극 표면에 이르기까지 반응 기체인 수소의 상대 농도를 도시한 것이다.

모든 경우 분리판 표면에서 전극 표면으로 갈수록 수소의 농도는 낮아진다. 기체 유로의 높이가 0.2mm, 0.5mm 및 1.0mm일 때 전극 표면에서 수소의 농도는 연료 이용률이 80%일 때 각각 0.9986, 0.9965 및 0.9928로 낮아진다. 60%의 연료 이용률의 경우에 수소의 농도는 각각 0.9992, 0.9980 및 0.9960으로 낮아지며, 40%의 연료 이용률의 경우에는 수소의 농도가 각각 0.9996, 0.9989 및 0.9978로 낮아

진다. 본 실험에서는 연료이용률 80%에서 기체 유로 높이가 1mm일 때 전극 표면에서의 수소 농도가 약 0.7%로 낮아지는 것이 최대이다.

식 (8)에 의하여, 기체 유로 입구의 전극 표면에서 수소 농도의 변화는 전극 최대 전류 밀도에 영향을 주게 되고 이로부터 농도에 의한 과전위를 추정할 수 있다. 전류 밀도가 1500A/m²일 때, 전극 표면에서 수소 농도의 감소를 무시하면 수소 이용률에 따라 과전위는 80%일 때 약 65mV, 60%일 때 약 37mV, 40%일 때 약 21mV가 된다. 기체 유로 높이가 최대 1mm인 경우, 과전위가 각각 1mV, 0.3mV 및 0.1mV 증가하는 결과를 갖는다.

3.2 유로높이에 따른 셀 성능 비교

Fig. 5는 유로 높이를 다르게 하여 100시간 운전하였을 때 셀 성능을 나타낸 그림이다. 전류-전압 곡선이 지수 함수적으로 감소하는 저온형 연료전지와는 달리 MCFC와 같은 고온형 연료전지는 전류-전압 곡선이 선형적으로 감소하는 형태를 보인다. 이는 고온의 용융탄산염에서 전하 이동(charge-transfer)이 매우 빠르게 일어나기 때문이다.

분극 상태에서의 전압은 식 (9)와 같이 표현할 수 있다.

$$V_{output} = E_{OCV} - \eta_{tot} \quad (9)$$

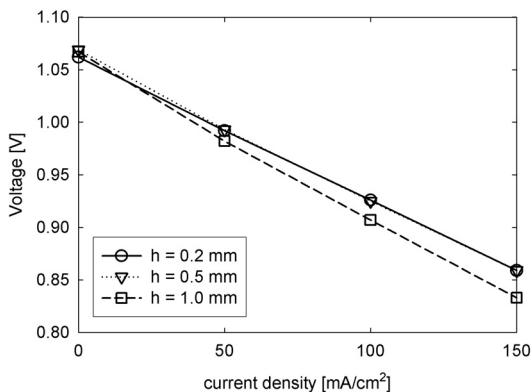


Fig. 5 Measured i-V curves of 100 cm² MCFC single cells with different gas channel height for U_f/U_{ox}=40/40, 650 °C.

여기서 개회로 전압(E_{OCV})은 실제 셀 전압을 측정함으로써 쉽게 얻을 수 있다. 과전압(η_{tot})은 전체 과전압은 E_{OCV} 와 부하를 주었을 때 전압 차로부터 구할 수 있다.

본 논문에서는 전체 과전압(η_{tot})을 임의로 $\eta_{tot} = \eta_{UR} + \eta_1 + \eta_2$ 로 두었다. 이는 우선 η_{UR} 은 내부 저항에 의한 전압 손실(ohmic loss), η_1 과 η_2 는 각각의 전극에서 일어나는 전기 화학 반응에 의한 과전압을 임피던스 측정값을 이용하기 위하여 구분한 것이다.

내부 저항에 의한 과전압(η_{UR})과 그 외의 과전압(η_1, η_2)을 Fig. 6의 electrochemical impedance spectroscopy(EIS) 곡선으로부터 추정하였다. 고주파 및 저주파 영역에서 각각 뚜렷한 두 개의 반원(arc)이 보이며, 내부 저항(η_{UR})은 고주파 영역의 경계값이 실수 축과 만나는 점으로부터 얻을 수 있다⁵⁾. 또한 MCFC의 경우, 고주파의 반원은 공기극의 superoxide 이온과 CO₂의 확산에 의한 저항으로 추정되어⁵⁾ 연료극의 과전압을 구분하기 위하여 Fig. 6의 화살표를 과전압 η_1 의 저항으로 두어 공기극의 기체 확산에 의한 과전압 η_2 를 계산하고 나머지를 η_2 라고 두었다. 이렇게 구한 각 과전압은 Table 3과 같다.

내부 저항 및 공기극의 기체 확산을 제외한 나머지 과전압에서 연료극의 수소 확산 및 전달에 의한 손실은 약 15% 정도이며, 그 중에서도 기체 유로 높이에 의해 조절될 수 있는 부분은 매우 작은 것으로 판단된다.

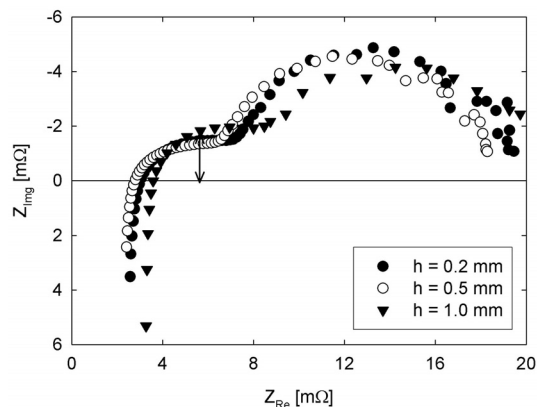


Fig. 6 EIS spectra of 100 cm² MCFC single cells with different gas channel height for U_f/U_{ox}=40/40, 650 °C.

Table 3 Calculated and measured overpotential

	η_{IR} [mV]	η_1 [mV]	η_2 [mV]
h=0.2 mm	44	22	136
h=0.5 mm	40	20	141
h=1.0 mm	53	29	145

4. 결 론

100cm² 면적의 MCFC 단전지를 이용하여 기체 유로 높이의 변화가 기체 확산에 미치는 영향을 살펴 보았다. 기체 유로의 높이가 증가하면 전극 표면에 도달하는 반응기체의 농도가 감소한다. 그러나 연료이용률 80%에서 기체 유로 높이가 1mm일 때 전극 표면에서의 수소 농도가 약 0.7%로 낮아지는 것이 최대이며, 이는 전극 표면에서의 반응기체의 농도가 유입농도와 같은 경우보다 약 1mV의 과전압을 발생시키는 것으로 그 영향은 매우 작은 것으로 확인되었다. 따라서 스택의 기체 유로 높이를 결정할 때에는 유량 분포와 압력 손실 등의 인자를 고려하여야 할 것이다²⁾.

후 기

본 연구는 지식경제부의 전력산업연구개발사업인 “250kW급 열병합 용융탄산염 연료전지 Proto Type 개발 및 평가기술 개발”의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) S.W. Kang, B.J. Kim, D.Y. Kim, J.H. Lee, E.H. Kim, H.C. Lim, “The Operating Results of the 75 kW MCFC Stack”, Korean Hydrogen and New Energy society, Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 202-207.
- 2) H. Hirata, T. Nakagaki, M. Hori, “Effect of gas channel height on gas flow and gas diffusion in a molten carbonate fuel cell stack”, J. of Power Sources, Vol. 83, 1999, pp. 41-49.
- 3) R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, “Fuel Cell Fundamentals”, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2006, pp. 146-150.
- 4) E. Arato, B. Bosio, P. Costa, F. Parodi, “Preliminary experimental and theoretical analysis of limit performance of molten carbonate fuel cells”, J. of Power Sources, Vol. 102, 2001, pp. 74-81.
- 5) T. Nishima, C.-G. Lee, H. Nakano, I. Uchida, S. Kuroe, “Electrochemical impedance spectroscopy of an 100 cm² class molten carbonate fuel cell”, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 97, No. 4, 1997, pp. 101-111.