

## 용융탄산염 연료전지 스택 온도 조절을 위한 분리판에 관한 수치 해석 연구

김도형<sup>†</sup>, 김범주\*, 임희천\*

\*한전 전력연구원

## Numerical Studies of a Separator for Stack Temperature Control in a Molten Carbonate Fuel Cell

DOHYUNG KIM\*, BEOMJOO KIM\*, HEECHUN LIM\*

\*Korea Electronic Power Research Institute, KEPCO

### ABSTRACT

The use of a separator to control stack temperature in a molten carbonate fuel cell was studied by numerical simulation using a computational fluid dynamics code. The stack model assumed steady-state and constant-load operation of a co-flow stack with an external reformer at atmospheric pressure. Representing a conventional cell type, separators with two flow paths, one each for the anode and cathode gas, were simulated under conditions in which the cathode gas was composed of either air and carbon dioxide (case I) or oxygen and carbon dioxide (case II). The results showed that the average cell potential in case II was higher than that in case I due to the higher partial pressures of oxygen and carbon dioxide in the cathode gas. This result indicates that the amount of heat released during the electrochemical reactions was less for case II than for case I under the same load. However, simulated results showed that the maximum stack temperature in case I was lower than that in case II due to a reduction in the total flow rate of the cathode gas. To control the stack temperature and retain a high cell potential, we proposed the use of a separator with three flow paths (case III); two flow paths for the electrodes and a path in the center of the separator for the flow of nitrogen for cooling. The simulated results for case III showed that the average cell potential was similar to that in case II, indicating that the amount of heat released in the stack was similar to that in case II, and that the maximum stack temperature was the lowest of the three cases due to the nitrogen gas flow in the center of the separator. In summary, the simulated results showed that the use of a separator with three flow paths enabled temperature control in a co-flow stack with an external reformer at atmospheric pressure.

**KEY WORDS** : Separator(분리판), Computational fluid dynamics(전산유체역학), Molten carbonate fuel cell(용융탄산염 연료전지)

<sup>†</sup>Corresponding author : dhkim05@kepri.re.kr

[ 접수일 : 2011.4.5 수정일 : 2011.6.2 게재확정일 : 2011.6.20 ]

## Nomenclature

$C$	: molar concentration ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$C_p$	: molar heat capacity or specific heat capacity ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ or $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$E_{eq}$	: equilibrium cell potential (V)
$E_0$	: standard cell potential (V)
$F$	: Faraday's constant ( $96487 \text{ C}\cdot\text{eqv}^{-1}$ )
$H$	: stack height (m)
$\Delta H$	: enthalpy change of reaction ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$i$	: current density ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ or $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$K_{shift}$	: chemical equilibrium constant for the water gas-shift reaction
$k$	: thermal conductivity ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$k_p$	: permeability constant ( $\text{m}^2$ )
$L$	: cell length (m)
$m_j$	: mass fraction of species $j$
$N$	: number of species in a gas mixture
$P$	: total pressure ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$p_j$	: partial pressure of species $j$ ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$Q$	: rate of heat generation per unit volume ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\text{K}^{-1}$ )
$q$	: rate of heat generation per unit surface area ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ )
$R$	: gas constant ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
$R_j$	: rate of reaction ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ )
$R_{ohm}$	: ohmic resistance ( $\Omega\cdot\text{m}^2$ )
$r_j$	: rate of surface reaction ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
$S_j$	: volumetric mass source or sink of reactant or product species ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ )
$T$	: temperature (K)
$T_{boundary}$	: stack boundary temperature (K)
$T_0$	: stack surrounding temperature (K)
$U$	: gas utilization
$u_x$	: axial velocity ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$u_y$	: vertical velocity ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$V_{cell}$	: cell potential under electrical load (V)
$x$	: axial co-ordinate (m)
$y$	: vertical co-ordinate (m)
$y_j$	: mole fraction of species $j$
$z_j$	: stoichiometric coefficient of species $j$ for cell reactions

## Greek letters

$\delta_g$	: gas channel height (m)
$\eta$	: impedance for electrode overpotential ( $\Omega\cdot\text{m}^2$ )
$\mu$	: viscosity ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\rho$	: density ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

## Subscripts

$a$	: anode electrode in MCFC
$c$	: cathode electrode in MCFC
$cell$	: MCFC cell package (electrodes + electrolyte in matrix)
$f$	: fuel in the anode
$ox$	: oxidant in the cathode
$j$	: species index

## 1. 서 론

연료전지의 친환경성과 고효율 특성 때문에 기후 온난화에 대응에 대한 중요한 기술 중 하나로 각광 받고 있다. 특히, 용융탄산염 연료전지(MCFC)는 연료전지 중에서 가장 큰 규모로 개발되고 있고, 기 개발된 제품은 상업화 운전 중에 있다.

연료전지 시스템에 있어서 연료 에너지의 일부는 전기에너지로 전환되고, 나머지 부분의 에너지는 대부분 열에너지로 전환된다. 이러한 열에너지의 전환에 의해 스택 내부의 온도 상승이 일어난다. 용융탄산염 연료전지의 경우, 이러한 온도 상승에 의해 스택 내부에 고온부가 형성되는데, 이 고온부의 온도를 약 700°C 이하로 유지해야 한다고 보고하고 있다<sup>1,2)</sup>. 이 허용온도 이상의 고온부가 형성되면 전극의 미세구조 변화, 부식, 그리고 전해질 증발 등 현상이 일어남으로써 스택의 수명에 직접적인 영향을 주는 것으로 보고하고 있다<sup>1,2)</sup>. 그래서 상용화를 위한 스택의 목표 수명시간인 40,000시간을 달성하기 위해서는 반드시 고온부의 온도 제어가 이루어져야만 한다.

현재, MCFC 스택 고온부의 온도제어가 가능한 기술 중 하나는 내부개질반응을 이용하는 것이다<sup>1,3)</sup>. 스택 내부에서 전기화학반응에 의해 발생된 열을

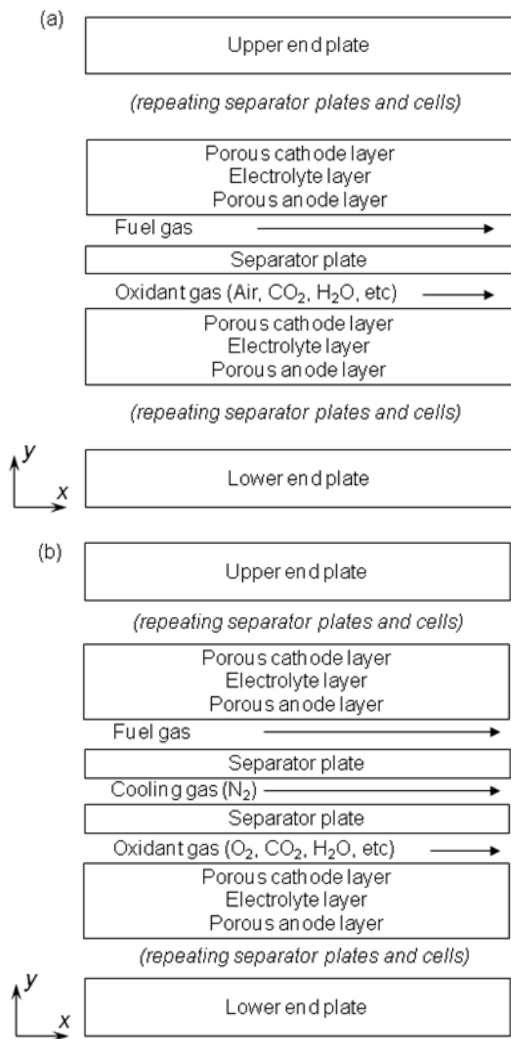


Fig. 1 Schematic diagram of fuel cell stack model for the separator; (a) with two flow paths and (b) with three flow paths

내부개질반응에 필요한 열로 공급하게 된다. 이러한 효과로 인해 고온부의 온도 상승이 억제된다. 이 기술을 이용한 일부 제품이 현재 시장에서 판매 중에 있다<sup>4)</sup>. 그러나 이 기술은 연료로써 탄화수소를 사용하여야만 하는데, 다른 연료에 비해 값비싼 천연가스 사용에 의해 경제성에 관한 문제점이 남아 있다<sup>5)</sup>.

스택 고온부를 제어하기 위한 또 다른 기술은 공

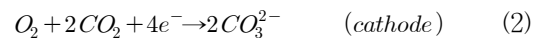
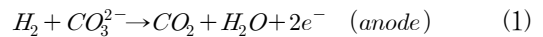
기극 가스를 과량 공급하는 방법이다<sup>6,7)</sup>. 그러나 이 기술은 과량의 공기극 가스를 사용하기 위해 가압 시스템이 필요로 하게 된다. 현재 기술로써 가압 시스템의 경우는 시스템의 복잡한 구성과 운전의 어려움에 의해 많은 문제점을 가지고 있다<sup>8)</sup>.

본 연구에서는 분리판에 대한 전산 모사 결과를 통해 스택 고온부의 온도 제어를 하기 위한 기존의 두 개의 가스 통로 외에 분리판 중앙에 하나의 가스 통로를 더 갖는 분리판에 대해 기술하고자 한다.

## 2. 스택의 전산 해석 모델

Fig. 1(a)는 두 개의 가스 통로를 갖는 MCFC 스택 모델에 개략도를 나타낸다. 단위전지 구성은 양극, 음극, 전해질과 전해질 지지체는 하나의 전지 층으로 가정하고, 전지 층과 분리판, 그리고 전지 층 양쪽 연료 및 공기 가스 통로가 하나의 모델로 이루어진다.

MCFC의 연료극과 공기극에서 일어나는 반응은 다음과 같다.



그래서 총 반응식은 아래와 같다.

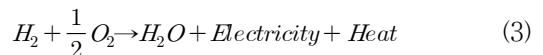


Fig. 1(b)는 3개의 가스 통로를 갖는 스택 모델에 대한 개략도를 보여준다. 기존 두 개의 가스 통로 외에도 분리판 중앙에 질소 가스 통로가 하나 더 있다. 이 분리판은 공기분리기를 통해 공급되는 질소를 냉각용 가스로 사용하고 공기극 가스로는 공기가 아닌 산소가 공급되게 된다.

전지 성능은 전압과 전류에 의해 나타내어지는데 전압은 평균 전압( $E_{eq}$ ), 내부저항, 그리고 분극에 의해 계산되어진다.

$$V_{cell} = E_{eq} - i(R_{ohm} + \eta_{anode} + \eta_{cathode}) \quad (4)$$

위의 평균전압은 Nernst 식에 의해 아래와 같이 계산된다.

$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2,a} \sqrt{P_{O_2,c}}}{P_{H_2O,a}} \cdot \frac{P_{CO_2,c}}{P_{CO_2,a}} \right) \quad (5)$$

$$E^o = 1.2723 - 2.7645 \times 10^{-4} T \quad (6)$$

내부 저항은 전기 구성요소에 대한 고유 특성을 나타내는 것으로써 일반적으로 Arrhenius 식에 의해 표현되고 각 전극에 대한 분극식은 기존 문헌<sup>10)</sup>에서 찾을 수 있다.

$$R_{ohm} = 0.5 \times 10^{-4} \exp \left[ 3016 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{923} \right) \right] \quad (7)$$

$$\eta_{anode} = 2.27 \times 10^{-9} \exp \left( \frac{6436}{T} \right) P_{H_2}^{-0.42} P_{CO_2}^{-0.17} P_{H_2O}^{-1.0} \quad (8)$$

$$\eta_{cathode} = 7.505 \times 10^{-10} \exp \left( \frac{9298}{T} \right) P_{O_2}^{-0.43} P_{CO_2}^{-0.09} \quad (9)$$

전압과 발열량의 계산을 위해 시스템 압력은 대기압이라고 가정하였고, 또한 전류밀도는 균일하다고 가정하였다. 이러한 가정을 토대로 1차원의 물질 전달 함수로부터 각 가스 조성이 계산되어진다.

$$\frac{du_x y_j C}{dx} = \frac{i}{z_j F \delta_j} \quad (10)$$

위의 식에서  $y_j$ 는 각 가스의 몰분율,  $u_x C$ 는 총 몰 유동, 그리고  $\delta_j$ 는 가스 통로의 높이를 나타낸다. 연료극의 경우 위의 전기화학 반응 이외에 연료극에서 진행되는 water-gas-shift 기상 반응에서도 가스 조성이 영향을 받는다<sup>6,7,9)</sup>. 또한 Fig. 1(b)의 분리판 중앙으로 흐르는 질소 가스는 전기화학 반응이 없으므로 조성의 변화없이 입력값에 의해 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

식 (3)에서 전기화학반응 시 발생하는 열량은 총 반응에 대한 엔탈피 변화에서 발생한 전기에너지 부분을 빼주면 계산할 수 있다.

Table 1 Numerical simulation parameters for the MCFC stack model

Parameter	Value
Cell length	60 cm
Cell thickness (anode+matrix+cathode)	2.5 mm
Gas channel thickness	1.0 mm
Separator plate thickness	5.0 mm
End plate thickness	12 cm
Total number of cells	50
Number of total axial computation	30
Number of total vertical computation	87
Maximum sweep number	10,000
Average computation time for sweep	0.82 s
Gas channel porosity	0.5
Anode gas composition (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	68/18/14

$$Q_{cell} = (-\Delta H_{f,H_2O}) r_j - i V_{cell} \quad (11)$$

$$\Delta H_{f,H_2O} = -(240506 + 7.3835 T) \quad (J \cdot mol^{-1}) \quad (12)$$

위 식에서 반응 속도( $r_j$ )는 아래와 같이 나타낸다.

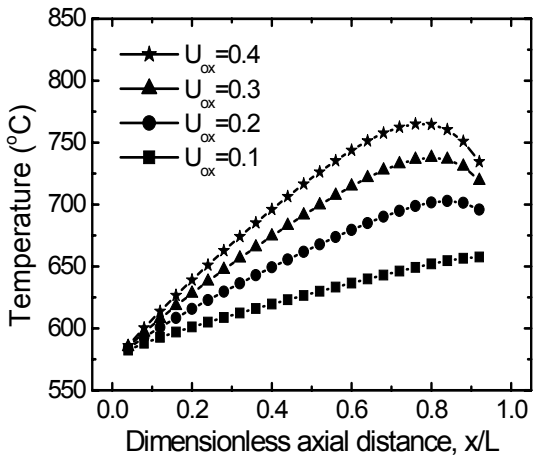
$$r_j = \frac{i}{z_j F} \quad (13)$$

지금까지 설명한 전기화학 반응 이외에 연료극에서 진행되는 water-gas-shift 기상 반응에서도 엔탈피 변화가 수반된다. 그러나 이 반응의 엔탈피 변화는 상대적으로 매우 작아, 그에 의한 온도 변화는 무시된다<sup>6,7)</sup>.

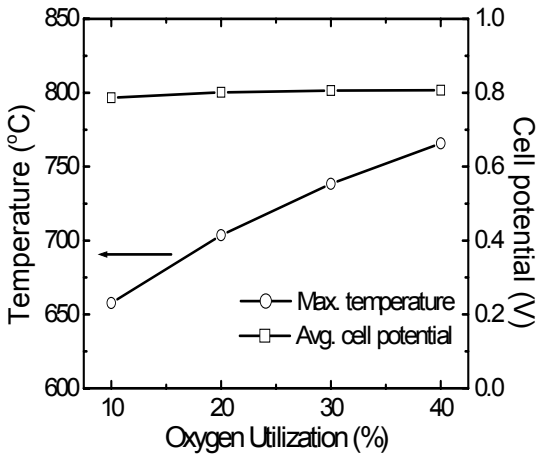
한편 기체 유동 압력 및 유체 거동을 정밀히 해석하기 위해서 운동량 보존식 및 질량 보존 방정식(또는 연속 방정식, mass continuity)이 사용되었다<sup>6,7,9)</sup>.

### 3. 스택 전산해석 결과

전산모사는 기존의 75kW급 스택 운전 평가에서 사용한 9,600cm<sup>2</sup> 전극 면적의 분리판을 토대로 이루어졌다<sup>11)</sup>. 전산 모사를 위한 각 인자 값이 Table 1에



(a)



(b)

Fig. 2 (a) Axial temperature profiles calculated from the numerical simulations of Case I at different cathode gas utilizations; (b) the maximum stack temperature and average cell voltage versus cathode gas utilization

정리되어 있다. 앞서 설명한 전산해석모델은 상용 CFD 프로그램인 PHOENICS 2008에 의해 계산되어졌다.

Fig. 2(a)는 case I의 전산모사 결과를 나타낸다. 각각의 온도 분포 형태가 가스 흐름 방향에 따라 증가하다가 출구 부분에서 다시 감소하는 전형적인 co-flow 형태의 스택 온도 분포를 나타낸다. 그래프를 통해 공기극 가스 유량이 증가함에 따라, 즉 공기극 가스 이용율이 낮아짐에 따라 전반적인 온도 분포와 최고 온도가 낮아짐을 알 수 있다.

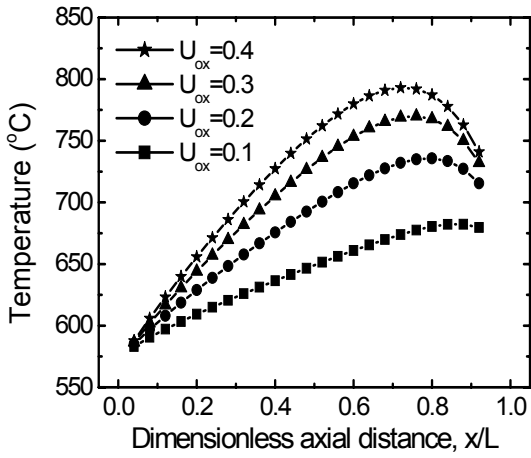
Fig. 2(b)는 공기극 가스 이용율에 따른 최고 온도와 평균 전압을 나타낸다. 평균 전압에 비해 스택 고온부의 최고 온도는 공기극 가스 이용율에 매우 영향을 받는 것을 알 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, case I에서 스택 고온부의 온도를 허용 범위(700°C) 이하로 제어하기 위해서는 공기극 가스 이용율을 20% 이하로, 즉 526Nm<sup>3</sup>/hr(Table 2) 이상의 유량을 흘려줘야 한다.

기존 문헌에서 보고되었듯이<sup>6,7)</sup>, 과량의 공기극 가스는 커다란 압력 강하를 일으키고, 이러한 압력 강하에 의해 연료극과의 압력 차이가 발생하여 젖음부 파괴 또는 가스 crossover 현상 등이 일어나 스택의 수명에 치명적인 역할을 하게 된다. 이를 해결하기 위해서는 가압시스템이 필요하게 되는데, 앞서 설명하였듯이 가압시스템의 경우는 시스템의 복잡한 구성과 운전의 어려움 등에 의해 현재 기술로는 매우 어려운 단계에 있다.

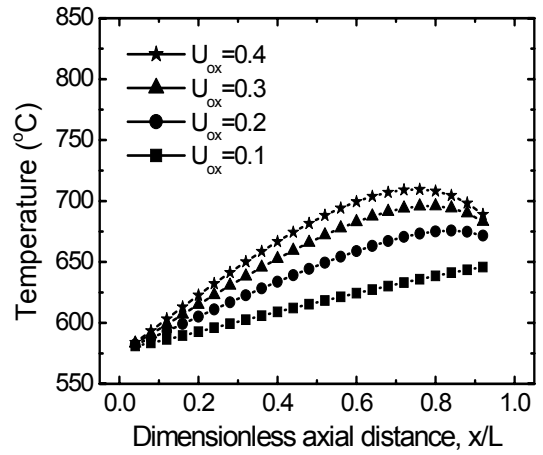
Fig. 3은 case II에 대한 전산모사 결과를 나타낸다. Fig. 2와 비교할 때, case I에 비해 평균 전압이 더 높음을 알 수 있다. 이는 Table 2에 나타나 있듯

Table 2 Gas compositions and total flow rates for the three cases

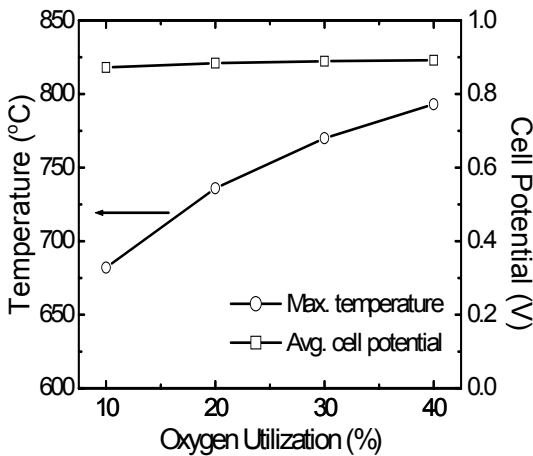
Case	Gas composition (%)			Total flow rate (Nm <sup>3</sup> /hr)				
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	U <sub>ox</sub> =10%	U <sub>ox</sub> =20%	U <sub>ox</sub> =30%	U <sub>ox</sub> =40%	
Case I	0.55	0.15	0.30	1,053	526	351	263	
Case II	0.01	0.33	0.66	451	226	150	113	
Case III	Cathode	0.01	0.33	0.66	451	226	150	113
	Cooling	1.00	-	-	601	300	201	150



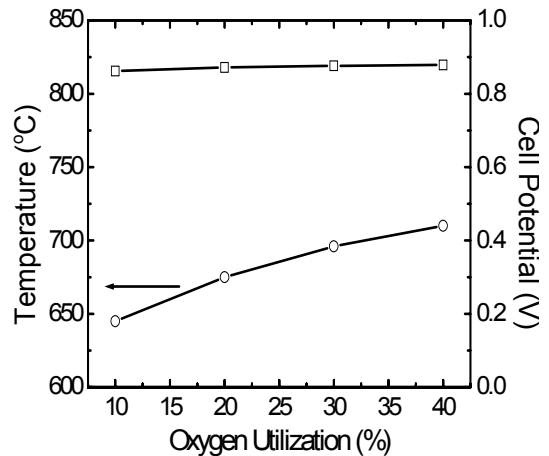
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 3 (a) Axial temperature profiles obtained from the numerical simulations of Case II at different cathode gas utilizations; (b) the maximum stack temperature and average cell voltage according to cathode gas utilization

Fig. 4 (a) Axial temperature profiles obtained from the numerical simulations of Case III at different cathode gas utilizations; (b) the maximum stack temperature and average cell voltage versus cathode gas utilization

이 공기극 가스로 공급되는 산소와 이산화탄소의 분압이 case I에 비해 상대적으로 높다. 식 (5)~(9)에 따르면, 산소와 이산화탄소의 분압이 높은 경우에 공기극의 분극 저항값이 작아지게 되고, 이는 평균전압을 높이게 된다.

식 (11)에 따르면 평균전압이 높을 경우, 전기화학반응에 따른 열 발생량이 상대적으로 작음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3의 case II에서 고온부의 최고

온도의 경우는 Fig. 2의 case I에 비해 상대적으로 매우 높음을 알 수 있다. 이는 높은 평균 전압보다는 상대적인 공기극 가스 유량에 의해 크게 영향 받는 것을 알 수 있다. Case II의 경우, 높은 평균 전압을 유지하고 공기극 가스 유량을 늘리는 것이 스택 고온부의 온도를 제어하기 위한 좋은 해결 방법으로 보이나, 공기극 가스 유량을 크게 증가시키는 것은 공기분리기의 용량을 키우게 되고, 이는 전체적인

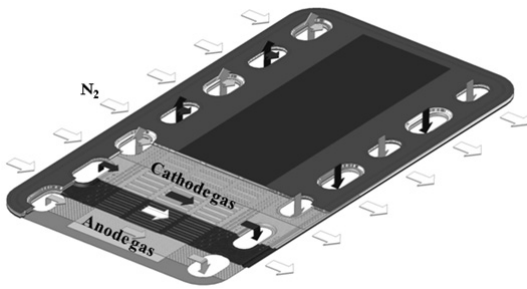


Fig. 5 Schematic view of a separator with three flow paths

시스템 효율의 저하를 낮게 된다.

Fig. 4는 case III에 대한 전산모사 결과를 나타낸다. Case III는 Fig. 1(b)에서 보여주듯이 3개의 가스 통로를 갖는 분리판의 경우이다. 기존 2개의 가스 통로는 각 연료극과 공기극을 위해 그대로 존재하고, 냉각용 질소 가스를 위해 분리판의 중앙에 하나의 가스 통로를 더 갖는 분리판이다.

Fig. 4의 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에서 보여준 case I과 case II의 전산모사 결과와 비교해보면, 평균 전압의 경우 case II와 거의 비슷하다. 이는 Table 2에서 보이듯이 공기극 가스 조성이 case II의 경우와 동일하기 때문에, 즉 산소와 이산화탄소의 분압이 높기 때문에 case II와 유사한 높은 평균을 나타내었다. 이는 case I에 비해 상대적으로 열 발생량이 작음을 의미한다.

Table 2에서 보여주듯이, case III의 공기극 가스 유량과 냉각용 질소 가스 유량을 합하면 case I의 공기극 가스 유량과 동일함을 알 수 있다. 즉, case III는 case II처럼 적은 열 발생량에 case I와 같은 유량을 흘려주기 때문에 고온부의 최고 온도가 세 가지 경우 중에 가장 낮게 형성됨을 알 수 있었다. 이는 세 개의 가스 통로를 갖는 분리판을 이용하여 스택 고온부의 온도를 제어할 수 있음을 의미한다. 또한 냉각용 질소 순환 블로어 등을 이용하여 질소의 유량을 최대화함으로써 공기분리기의 용량을 줄일 수 있어서 전체 시스템 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 5는 세 개의 가스 통로를 갖는 분리판에 대

한 하나의 개략도를 나타낸다. 연료극과 공기극은 내부 매니폴드 형태를 갖고, 중앙의 질소가스는 외부 매니폴드 형태를 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 분리판의 구성에 의해 앞서 설명한 바와 같이 상압 하에서 스택의 고온부 온도 제어가 가능하고, 향후 스택을 가압하기 위한 구성으로도 매우 유리할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 상압 하에서 스택 내부의 온도를 허용 범위 이내로 제한하기 위한 분리판에 대한 수치 해석 연구가 진행되었다. 먼저, 기존에 사용되어 온 두 개의 가스 통로-연료극과 공기극-를 갖는 분리판의 공기극 가스로 공기와 이산화탄소(case I) 또는 산소와 이산화탄소(case II)의 흐름을 가정하고 전산모사를 실행하였다. Case II가 case I에 비해 평균 전압은 높았지만, 즉 전기화학반응 동안 발생된 열량은 적었지만, 공기극 가스 유량의 감소에 의해 스택 고온부의 온도는 더 높았다. 이러한 문제를 해결하기 위해 3개의 가스 통로를 갖는 분리판(case III)이 제안되었다. 이 분리판은 기존 두 개의 가스 통로 외에 분리판의 중앙에 냉각용 가스인 질소 가스용 통로를 갖는 것을 특징으로 한다. 이 분리판에 대한 전산모사 결과, case III의 평균전압은 case II와 유사하고, 즉 전기화학 반응에 따른 발열량은 적고, case III의 공기극 가스와 냉각용 질소 가스 유량의 합이 case I의 유량과 동일한 관계로 상압 하에서 스택 고온부의 온도제어가 가능함을 보여주었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Y. Mugikura, J. Hoffmann, C. Y. Yuh, and J. A. Godula, and M. Farooque, "Molten carbonate fuel cells and systems", Handbook of Fuel Cells, Version 4, 2003, p. 905.
- 2) S. Freni, S. Cavallaro, D. Ravida, and N. Giordano, "Lifetime-limiting factors for a molten carbonate fuel cell", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 19,

- 1994, p. 337.
- 3) M. Farooque, S. Katikaneni, and H. C. Maru, "The Direct Carbonate Fuel Cell Technology and Products Review", Carbonate Fuel Cell Technology V, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1999, p. 47.
  - 4) www.fuelcellenergy.com.
  - 5) P. Greppi, B. Bosio, and E. Arato, "Feasibility of the integration of a molten carbonate fuel-cell system and an integrated gasification combined cycle", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 34, 2009, p. 8664.
  - 6) J. H. Koh, B. S. Kang, and H. C. Lim, "Effect of various stack parameters on temperature rise in molten carbonate fuel cell stack operation", J. Power Source, Vol. 91, 2000, p. 161.
  - 7) J. H. Koh and B. S. Kang, "Theoretical study of a molten carbonate fuel cell stack for pressurized operation", Int. J. Energy Research, Vol. 25, 2001, p. 621.
  - 8) 강승원, 김범주, 김도형, 이정현, 김의환, 임희천, "75kW MCFC 스택 운전 결과", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 20, No. 3, 2009, p. 202.
  - 9) J. H. Koh, B. S. Kang, and H. C. Lim, "Analysis of temperature and pressure fields in molten carbonate fuel cell stacks", AIChE. J., Vol. 47, 2001, p. 1941.
  - 10) C. Y. Yuh and J. R. Selman, "The polarization of molten carbonate fuel cell electrodes", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, 1991, p. 3642.
  - 11) 김도형, 김범주, 이정현, 강승원, 임희천, "전기부하에 따른 용융탄산염 연료전지 스택 온도 분포에 관한 수치해석연구", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 21, No. 4, p. 258.