

1차원에서의 관형 고체산화물 연료전지 변수 연구

조동현, 이정용, 황지원, 정현욱, 김성현*
 고려대학교 화공생명공학과
 (kimsh@korea.ac.kr*)

Parameter study for tubular solid oxide fuel cells in 1-dimension

Donghyun Jo, Jeongyong Lee, Jiwon Hwang, Jeonghwan Chun, Sunghyun Kim*
 Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
 (kimsh@korea.ac.kr*)

서론

연료전지는 연료에 저장되어 있는 화학에너지를 전기에너지로 바로 전환시켜주는 장치이다. 그 중 고체산화물 연료전지 (SOFC)는 산화물 이온전도 세라믹 재료를 전해질로써 사용하는 완전한 고체상태(solid-state) 장치이다. 고체산화물 연료전지는 600~1000 °C의 고온에서 작동되며 기존의 연료전지 중 가장 높은 전력 변환 효율을 제공한다. 고온에서 작동할 때 기타 저온에서 작동하는 연료전지와는 다르게 고가의 촉매 없이 반응속도를 높일 수 있다. 또한 버려지는 고온의 열을 가스 터빈을 돌리는 구동력으로 사용하는 하이브리드 고체산화물 연료전지 경우는 최대 70 %의 효율을 낼 수 있어 발전용으로 주목 받고 있다.

고체산화물 연료전지의 전산모사는 고체산화물 연료전지의 다양한 디자인과 구동조건이 고체산화물 연료전지의 작동에 미치는 영향을 알아볼 수 있는 중요한 도구이다. 고체산화물 연료전지의 디자인과 구동조건을 최적화 하기 위하여 여러 변수에 따른 전류-전압 그래프를 분석하였다.

이론

고체산화물 연료전지는 지지체에 따라서 전해질 지지체형, 연료극 지지체형, 공기극 지지체형으로 나뉜다. 전해질 지지체는 고체산화물 연료전지에서 전해질로 쓰이는 YSZ(yttria-stabilized zirconia)를 두껍게 하여 전극의 지지체로 사용한 형태로 온도가 올라갈 때 YSZ의 산소 이온 전달 능력이 좋아지므로 고온(~1000 °C)에 적합한 형태이다. 하지만 전해질의 두께가 증가함에 따라 저항 손실이 커지고, 제조가 어렵다는 단점이 있다. 반면 전극 지지체형의 경우 1000 °C이하에서 구동했을 때 좋은 형태이다. 연료극 지지체형이 공기극 지지체형에 비해서 제조하기 쉬우며 수소의 확산이 산소의 확산보다 효율적일 때 더 좋은 성능을 보여준다. 이러한 이유에서 모든 전산모사는 연료극 지지체형 고체산화물 연료전지에 대해서 수행하였다.

고체산화물 연료전지의 전압은 그림 1에서 보듯이 개회로전압(OCV, open circuit voltage)로부터 비가역 손실에 의하여 점점 떨어지게 된다. 고체산화물 연료전지에서 전압 강하를 유발하는 주요 3가지 손실은 활성화 손실(η_{act}), 저항손실(η_{ohm}), 물질수송 손실(η_{conc})이다. 저온의 연료전지의 경우 활성화 손실이 전체 손실의 큰 부분을 차지하지만 고온의 경우 활성화 손실이 크지 않다. 활성화 손실은 반응이 일어나는 각 전극에서 일어나며 Butler-Volmer 식에 의해서 표현할 수 있다. Butler-Volmer 식은 전극 표면의 손실과 반응 속도를 연관 짓는 식으로 다음과 같다.

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta_{act}}{RT}\right) \right]$$

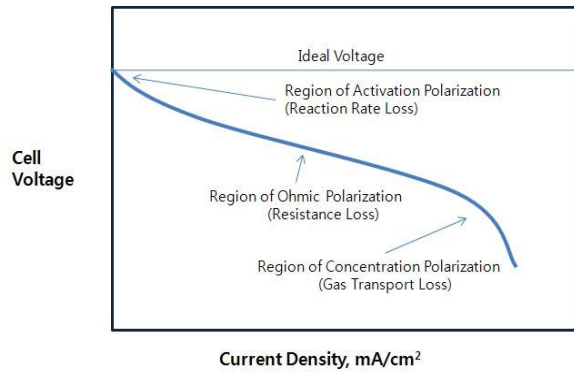


그림 1. 이상과 실제의 연료전지 전압/전류 특징

J 는 알짜 전류 밀도이며, J_0 는 교환 전류 밀도(exchange current density), α 는 전하 전달 계수 z 는 반응에 포함된 전자의 숫자이다. 고체산화물 연료전지에서 α 와 z 는 각각 0.5와 2이다. 이를 이용해 각 전극에서 활성화 손실을 나타내면 다음과 같다.

$$\eta_{act,i} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{J}{2J_{0,i}} + \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right)^2 + 1} \right]$$

$J_{0,i}$ 는 각 전극에 대해서 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$J_{0,a} = k_a \frac{72X[DP - (DP + D_s)n]n}{D_s^2 DP^2 (1 - \sqrt{1 - X^2})} \times \left(\frac{PH_2}{P_{ref}} \right) \times \left(\frac{PH_2O}{P_{ref}} \right) \exp \left(-\frac{E_{act,a}}{RT} \right)$$

$$J_{0,c} = k_c \frac{72X[DP - (DP + D_s)n]n}{D_s^2 DP^2 (1 - \sqrt{1 - \alpha^2})} \times \left(\frac{PO_2}{P_{ref}} \right)^{0.25} \exp \left(-\frac{E_{act,c}}{RT} \right)$$

X 는 전극 입자 크기에 대한 이자의 접촉길이의 비를 말하며, n 은 전극의 다공성, DP , D_s 는 각각 다공 크기와, 전극의 입자 크기를 말한다.

저항손실은 전극의 전기적 저항과 전해질에서 이온이 이동하는데 있어서 걸리는 저항에 의해 발생하는 전압 강하이다. 저항손실은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\eta_{ohmic} = 2.99 \times 10^{-11} JL \exp \left(\frac{10300}{T} \right)$$

저항손실의 경우 주로 전해질에서 일어날 때 전극 부분의 영향은 무시하였으며, 이 때 L 은 micrometer로 측정된 전해질의 두께를 말한다.

물질수송 손실은 반응 가스의 감소가 반응 가스의 분압 강하를 유도함으로써 생기는 손실이다. 반응 가스가 순수 가스가 아닐 경우 물질수송 손실은 더욱 중요해지며 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\eta_{con,a} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{1 + \frac{RTd_a J}{2FD_a^{eff} PH_2O}}{1 - \frac{RTd_a J}{2FD_a^{eff} PH_2}} \right]$$

$$\eta_{con,c} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{PO_2}{\frac{P_c}{\delta O_2} - \left(\frac{P_c}{\delta O_2} - PO_2 \right) \exp \left(\frac{RTd_c J \delta O_2}{4FD_c^{eff} P_c} \right)} \right]$$

P_c 는 공기극의 가동 압력이고, d_a 와 d_c 는 각각 연료극과 공기극의 두께를 말한다. D_a^{eff} , D_c^{eff} 는 공기극과 연료극에서의 유효 확산 계수이며 각 극에서 다음과 같이 계산된다.

$$\frac{1}{D_a^{eff}} = \frac{\xi}{n} \left(\frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2,k}} \right), \quad \frac{1}{D_c^{eff}} = \frac{\xi}{n} \left(\frac{1}{D_{O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{O_2,k}} \right)$$

이 때 확산계수는 Stefan-Maxwell 모델과 누셀 모델을 사용하여 그 값을 계산하였다.

$$D_{A-B} = 0.0013 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{A-B}^2 \Omega_D}, \quad D_{A,k} = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$$

개회로 전압은 Nernst 식에 의해서 구할 수 있다.

$$E_{Nernst} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{x_{H_2} x_{O_2}^{1/2}}{x_{H_2O}} \right)$$

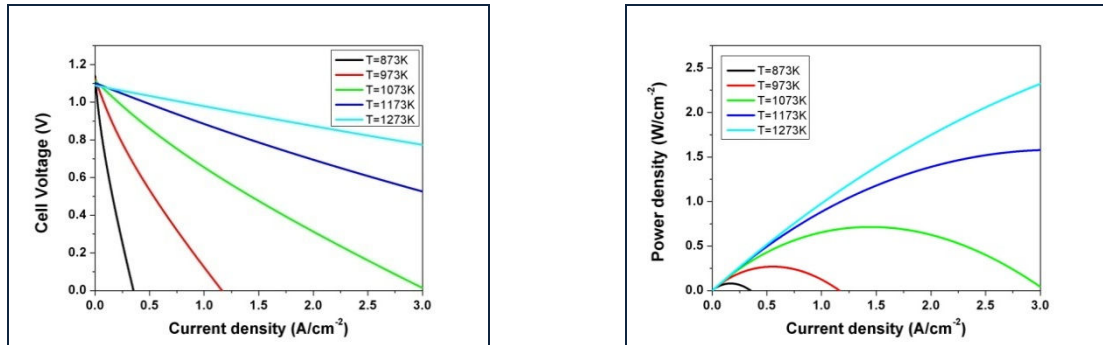
최종적인 고체산화물 연료전지의 전압은 다음 식에 의해서 표현된다.

$$V = E_{Nernst} - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{con,a} - \eta_{con,c} - \eta_{ohmic}$$

이 식들을 통하여 각기 다른 형태의 디자인과 구동조건 하에서 전지 성능을 예측해보고자 한다.

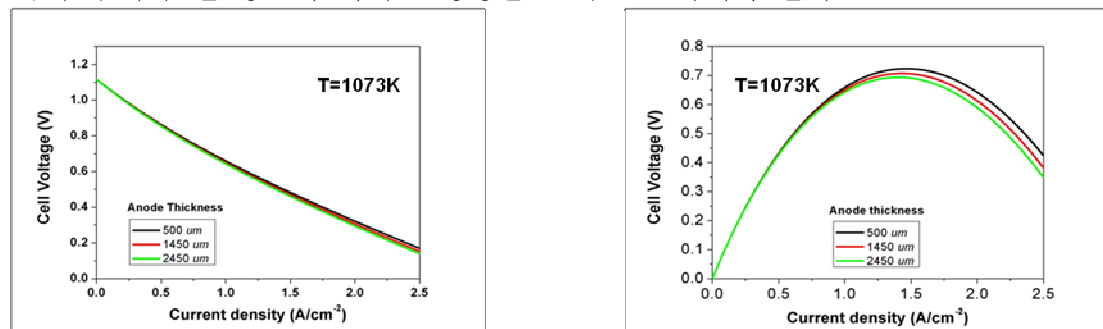
결과 및 토론

처음으로 온도에 대한 영향을 살펴보면 다음과 같다.



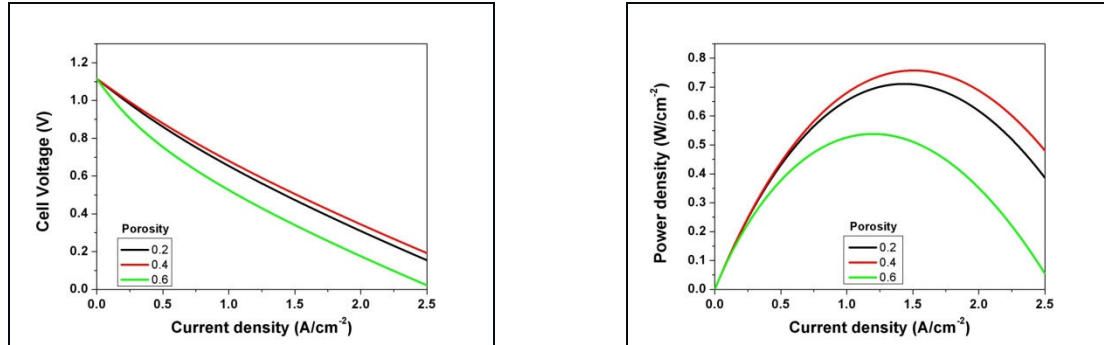
교환 전류 밀도를 온도에 관한 함수로 나타낸 결과 온도가 증가함에 따라 셀 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 온도가 올라감에 따라 개회로전압은 떨어지지만 활성화 손실과 저항손실이 온도에 따라 감소해서 나타난 결과이다. 물질저항 손실의 경우 온도가 증가 할 때 가스들의 확산계수는 증가하므로 줄어들 것 같지만 가스 밀도에 감소함에 따른 복합적인 효과에 의해 결과적으로 물질수송 손실은 늘어나게 된다. 하지만 그 크기는 활성화 손실이나 저항 손실에 비해서 미미한 정도이며 전체적인 셀 성능은 온도에 따라 증가한다.

연료극의 두께가 셀 성능에 미치는 영향을 살펴보면 아래와 같다.



연료극의 두께가 증가할수록 저항손실이 증가하여 성능이 조금씩 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 연료극의 두께는 물질전달 손실에 영향을 미치는데 이번 논문에서 사용한 식으로 계산된 물질전달 손실이 큰 편이 아닐 때 그 영향도 미미한 것으로 나타난다.

다음으로 다공성의 변화에 따른 고체산화물 연료전지의 성능 변화를 살펴보도록 하자.



다공도가 커질 경우 촉매와 YSZ입자간의 접촉이 안 좋아져 활성화 손실이 커지는 반면 물질 수송 저항은 줄어들기 때문에 물질수송 손실은 작아지게 된다. 이에 따라 다공도에 대한 셀 성능에는 최적점이 생기게 되고 가장 좋은 셀 성능을 나타내는 다공도는 0.48이다.

결론

이 논문에서는 활성화 손실과 물질수송 손실이 고체산화물 연료전지의 구조적 특성과 가동조건에 따른 영향을 확산 계수와 교환전류밀도를 통해서 반영하였다. 교환전류밀도의 경우 이제까지의 많은 논문에서는 가동조건과 구조적 특성에 상관없이 일정하다고 가정하는 경우가 많았다. 이에 따라 온도가 증가하더라도 실험결과와는 달리 셀 성능이 감소하는 현상을 볼 수 있었는데, 이번 논문에서는 교환전류밀도가 가동조건과 구조적 특성을 반영하게 함으로써 실험결과와 일치하는 거동을 얻을 수 있었다.

온도의 영향을 살펴볼 때 온도가 증가함에 따라 활성화 손실과 저항 손실은 줄어들지만 물질수송 손실은 증가하게 된다. 하지만 전체적인 영향을 살펴볼 때 온도가 증가할 때 셀 전력이 증가할 것으로 예상되며 이는 실험결과와 정확히 일치한다.

연료극의 두께에 따른 전류-전압 그래프를 분석한 결과 두께가 증가할수록 물질전달 저항이 증가함으로써 셀 성능이 나빠짐을 확인할 수 있었으며, 전극의 다공도에 관해 활성화 손실과 물질저항 손실의 상반된 거동으로 인해 다공도가 0.48일 경우 가장 좋은 셀 성능을 나타내었다.

참고문헌

- [1] Meng Ni, Michael K. H. Leung and Dennis Y.C. Leung, Energy convers Manage **48**, 1525-1535 (2007)
- [2] Sadik Kakac, Anchasa Pramuanjaroenkij and Xiang yang Zhou, J. Hydrogen Energy **32**, 761-786 (2007)
- [3] Eduardo Hernandez-Pacheco, Devinder Singh and Phillip N. Button, J. Power Sources **138**, 174-186 (2004)
- [4] James Larminie, Andrew Dicks, Fuel cell systems explained, pp25-66 (2003)
- [5] James R. Welty, Charles E. Wicks and Robert E. Wilson, Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer, pp431-444
- [6] Xianguo Li, Principle of Fuel cells, pp477-487