

인산형 연료전지 장기운전을 통한 고성능 전극의 특성 연구

이창연, 설용건, 양재춘*, 김진택*, 노중석*
연세대학교 화학공학과, (주)LG-Caltex 정유*

The Characterization of High Performance Electrode in Phosphoric Acid Fuel Cell Long-run Operation

C. Y. Lee, Y. G. Shul, J. C. Yang*, G. T. Kim*, J. S. Noh*
Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea
Yosu P. O. Box 7 LG-Caltex Oil Corporation, Korea*

Introduction

대용량 발전 시설의 개발을 목표로, 연구에 대한 많은 관심이 집중되어 온 인산형 연료전지는 이미 전세계적으로 연구의 선두에 있는 국가들에서 수백 KW급 규모로 상용화단계에 진입해 있는 상태이고 미국 등지에서는 전력회사 등을 통하여 MW급 규모의 응용이 이루어지고 있다. 다른 연료전지에서와 마찬가지로 인산형 연료전지에서도 산소의 환원반응이 느린점과 산소의 환원시 높은 과전압으로 인한 성능의 감소가 한계요인으로 되고 있어 이의 극복을 위한 많은 연구가 있어 왔으며 최근의 개발 방향은 발전시스템의 고성능화와 전지의 수명연장, 그리고 경제성 확보 등의 측면에서 이루어지고 있다. 인산형 연료전지는 170~220℃의 온도에서 운전되므로 작동온도가 전지 성능에 직접적으로 연관되기 때문에 일정한 온도의 유지가 필수적이며, 전해질로서 사용되는 인산은 고온에서 이온전도도가 우수하고 부식속도가 낮은 장점 등의 기능수행이 가능하고 CO₂ 피독에 대해 내성이 있으며 가격이 낮고 양이 풍부하여 실용화에 유리한 장점들을 가지고 있다. 현재까지 인산 전해질은 SiC 등으로 제조된 기공성 매트릭스 구조에 함침시킨 형태로 사용되게 되는데 함침시킴 때의 여러 조건들이 함침량에 어떤 변화를 미치는가 알아보는 것은 연료전지의 성능향상을 위한 연구에 있어 기초적인 자료로서 중요하다. 최근 연구결과에 의하면 인산형 연료전지 시스템에서의 CO 및 다른 불순물에 의한 성능의 감소와 전극 피독 현상이 연료전지 시스템 성능 개선의 중요한 문제로 대두되고 있다. 또한, 연료전지 시스템의 이동 및 수분에 의한 성능의 감소 등을 극복하는 문제도 주요한 과제로 여겨지고 있다. 이에 따라 Reformer 시스템의 설치, 저온운전을 통한 전극 성능 평가, 개질 촉매에 의한 전극 성능 개선, 불순물 제거 시스템의 개선 및 성능 평가, 연계운전을 통한 성능 평가 등의 방법으로 이를 극복하려는 시도들이 행하여지고 있으며, 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있는 실정이다.

전극 촉매층의 제조조건에 따라 연료전지의 성능은 크게 영향을 받으며 운전시간과 운전조건 등에 따라 달라지게 된다. 인산형 연료전지의 운전에 있어서는 원활한 3상대의 형성과 연속적인 인산의 공급, 가스밀봉 등이 성능을 좌우하는 중요한 인자이다. 본 연구에서는 500시간, 100시간 및 200시간동안의 연속적인 연료전지 운전을 진행하여 전극의 특성을 고찰하였으며, 연료인 수소와 산소의 중단으로 인한 전극의 특성변화 및 온도의 변화에 대한 전극특성등을 고찰하였다. 이를 통하여 장기운전에 의한 인산형 연료전지 특성을 파악하며 상용화의 토대를 마련하고자 하였다. 또한, CO 가스에 의한 피독현상 및 이에 따른 효과를 검증하여 순간적인 운전조건 변화에 의한 영향을 파악하였다. 이러한 운전조건 변화에 의하여 전지전압, 반응조건 및 운전조건에 따른 인산형 연료전지의 특성을 고찰하고 이를 통하여 고성능 연료전지 시스템을 개발하고자 하

었다.

Experimental

1. 인산형 연료전지의 장기운전에 의한 전극 특성 고찰

120℃에서 168시간 정도 인산을 함침시킨 전극을 assemble한 후 장기운전을 실시하여 전극의 특성을 파악하였다. 수소와 산소의 유량을 각각 200ml/min과 600ml/min으로 하고 190℃에서 반응을 실시하였다. 전극은 (주) LG-Caltex 정유 공정개발 연구팀이 제조한 전극을 사용하였으며 전극면적을 25cm²로 하여 반응을 실시하였다. 전류 집합체와 전압 측정부는 부식을 방지하고 전류전압 손실을 줄이기 위해 도금하여 사용하였으며, 연속적인 인산 공급을 위해 Matrix를 일부 덧붙여 사용하였다. 인산의 공급은 인산의 휘발을 고려하여 150시간마다 한번씩 20wt% 정도 공급하였으며 인산의 농도변화에 주의하였다. 인산 전해질에 전류 집전체를 형성하고 potentiostat(Fuel cell station, Electrochem)로 전지의 성능 시험을 실시, 수소와 산소의 전기화학 반응에 의하여 발생한 전류를 측정하였다.

2. 가스공급 중단 및 반응온도 변화에 의한 전극 특성 고찰

인산형 연료전지 반응 중 수소와 산소를 중단하여 그때의 전극성능 변화를 측정하였으며, 가스유량은 동일하게 이용하였고 반응온도를 증감시켜 반응온도 변화에 의한 전극의 성능변화를 확인하였다.

3. CO 가스에 의한 전극 성능 감소

연료전지 반응시 수소쪽에 1000 ppm 농도의 CO 가스를 공급하여 CO에 의한 전극의 피독현상과 이로 인한 성능의 변화를 고찰하였다. CO 가스에 의하여 전극 촉매층의 안정성이 떨어지며 성능감소의 효과를 나타냄을 확인하고 전류전압의 변화 특성을 파악하였다.

Results and discussion

120℃에서 168시간 정도 인산을 함침시킨 전극을 assemble한 후 단위전지 실험으로 재현성을 확인한후 500시간정도의 연속운전을 실시하여 전극의 특성을 파악하였다. 단위전지반응을 실시한 결과 개전압은 0.92V 정도이었으며, 0.7V에서 220mA/cm²의 성능을 나타내었습니다. 500시간 동안 연속실험을 한 결과 전극의 성능변화는 거의 존재하지 않았으며 개전압이 0.906V로 다소 감소함을 알 수 있었다.

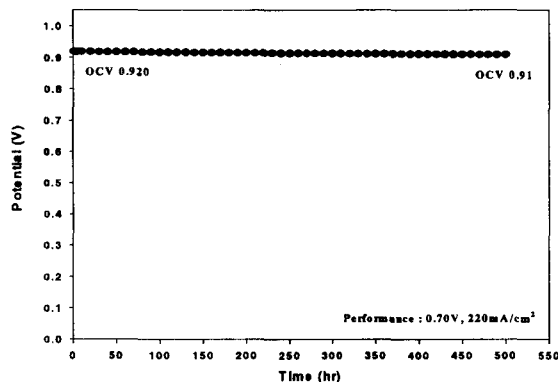


Fig.1. Performance of electrode in PAFC long run test.
(H₂:200ml/min, O₂:600ml/min, 190℃, electrode area:25cm²)

연료전지 반응시 반응온도를 190℃에서 120℃로 단계적으로 감소하거나 승온시켜서 반응 온도에 의한 전극성능의 변화를 측정된 결과 온도의 변화에 비례하여 전극의 성능이 나타났으며 120℃에서 200.08mA/cm², 190℃에서 220mA/cm²의 성능을 나타내었다.

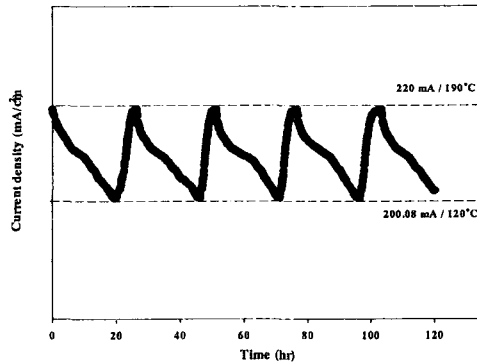


Fig.2. Performance of electrode in PAFC long-run test as function of temperature at several shutdown. (OCV 0.92 at 190℃, OCV 0.87 at 120℃)

반응온도가 증감하면서 인산에 의한 전극성능변화와 더불어 전하(H⁺) 전달속도의 변화로 인하여 전극의 성능에 영향을 주게되며 이는 가역적 임이 시사되었다. 연료로 사용되는 수소와 산소의 공급에 의한 영향을 고려하여 실시간 반응으로 이를 확인하였다. 수소의 공급을 중단하였을 경우 40mA/cm²의 성능감소를 나타내었으며 산소의 공급을 중단하였을 경우에는 35mA/cm²의 성능감소를 나타내었다. 그러나, 연료가스를 다시 공급할 경우 anode보다 cathode쪽에서 원활한 성능회복을 나타내었으며 이를 통해 수소가 미치는 영향이 전극성능을 크게 좌우함을 알 수 있었다.

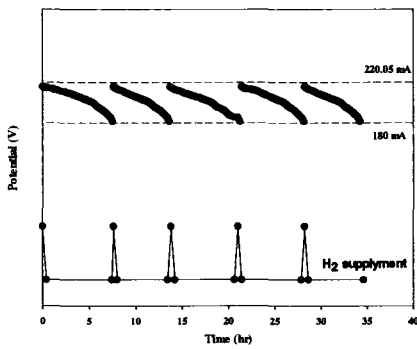


Fig.3. The effect of H₂ supplyment in PAFC long-run test. (190℃, OCV 0.92)

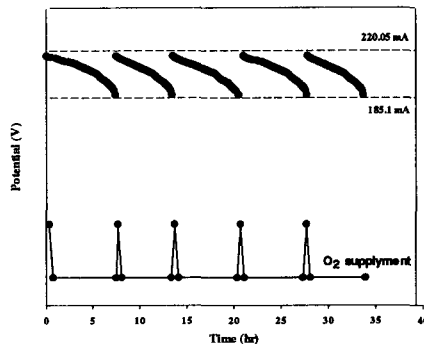


Fig.4. The effect of O₂ supplyment in PAFC long-run test. (190℃, OCV 0.92)

연료전지 반응시 anode쪽에 1000 ppm 농도의 CO 가스를 공급하여 CO에 의한 전극의 피독현상과 이로 인한 성능의 변화를 측정된 결과 CO 가스에 의하여 전극 촉매층의 안정성이 떨어지며 성능감소의 효과를 나타냄을 확인하였다. 1000 ppm CO 1cc를 수소쪽에 주입하여 실험한 결과, 190℃의 반응온도 조건하에서 150mA/cm²로 성능감소를 나타내었으며 2~3회 CO 주입으로 100mA/cm², 87.6mA/cm²의 단계적인 성능감소를 나타내었다. 또한, 수차례의 CO 주입으로 인하여 전극 성능은 회복되지 못함을 나타내었다.

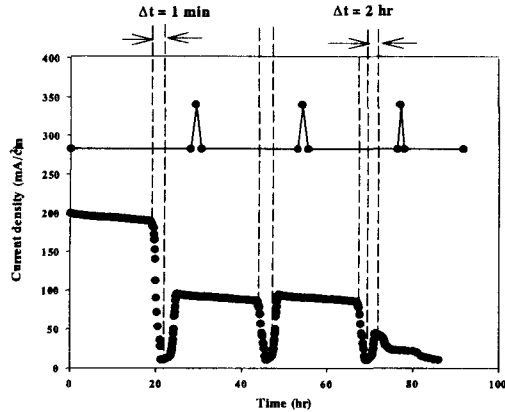


Fig.5. The effect of CO poisoning in PAFC long-run test.
(190°C, CO conc.:1000 ppm, CO lcc, 1min holding)

Conclusion

(주)LG-Caltex 정유가 개발한 전극을 사용하여 500시간 이상의 연속운전을 성공적으로 수행하였다. 전극성능에 반응온도, 수소, 산소는 비교적 가역적 성능변화 특성을 나타내었으며, 연속적인 인산의 공급으로 인하여 전극의 성능을 유지할 수 있었다. 수소에 의한 영향은 산소 보다 강하게 나타냄을 확인하였으며, CO를 이용하여 불순물에 의한 영향을 고찰한 결과 현격한 전극성능 감소를 나타내었으며 수차례의 CO 가스공급(1000 ppm)으로 전극의 비가역적 성능저하를 확인하였다.

Reference

1. T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, "PtRu Alloy Colloids as Precursors for Fuel cell catalysts", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 3, pp. 925-931, (1998)
2. G. J. K. Acres, J. C. Frost, G. A. Hards, R. J. Potter, T. R. Ralph, D. Thompsett, G. T. Burstein, and G. J. Hutchings, Electrocatalysts for fuel cells, Catalysis Today, 38, pp. 393-400, (1997)
3. T. Maoka, T. Kitai, N. Segawa and M. Ueno, Changes in chathode catalyst structure and activity in phosphoric acidfuel cell operation, J. of Applied Electrochemistry, 26, pp. 1267-1272, (1996)
4. K. T. Kim, Y. G. Kim and J. S. Chung, Effect of surface roughening on the catalytic activity of Pt-Cr electrocatalysts for the oxygen reduction in phosphoric acid fuel cell, J. Electrochem. Soc, Vol. 142 No. 5, pp. 1531-1538, (1995)
5. J. Aragane, H. Urushibata and T. Murahashi, Effect of operational potential on performance decay rate in a phosphoric acid fuel cell, J. of Applied Electrochemistry, 26, pp. 147-152, (1996)
6. M. I. Caires, M. L. Buzzo, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, Preparation and characterization of matrices for phosphoric acid fuel cells, J. of Applied Electrochemistry, 27, pp. 19-24, (1997)