



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0083490
(43) 공개일자 2016년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/04 (2016.01) H01M 8/12 (2016.01)
(21) 출원번호 10-2014-0195169
(22) 출원일자 2014년12월31일
심사청구일자 2014년12월31일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
박준영
경기도 성남시 분당구 판교역로 49 901동 901호
(백현동, 백현마을9단지아파트)
이태희
서울특별시 중랑구 동일로136가길 13 302호 (중화동)
(74) 대리인
특허법인이상

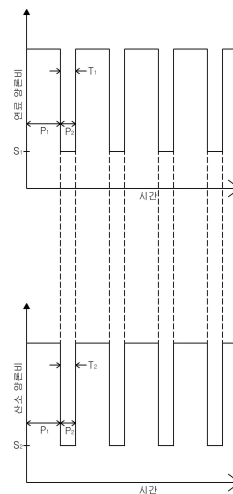
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 고체산화물 연료전지의 운전 방법

(57) 요약

연료전지 운전방법을 제공한다. 먼저, 연료전극, 공기전극, 및 상기 연료전극과 상기 공기전극 사이에 배치된 전해질층을 구비하는 연료전지 셀을 제공한다(제1 단계). 상기 연료전지 셀에, 연료와 산소를 공급한다(제2 단계). 상기 연료전지 셀로 공급되는 연료와 산소를 동시에 차단한다(제3 단계). 상기 연료전지 셀에, 연료와 산소를 다시 공급한다(제4 단계).

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711014604

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 첨단융합기술개발

연구과제명 한계돌파형 슈퍼프로톤전도성 전해질 신규소재개발

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711016569

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 중저온형 장수명 고성능 다상 혼합이온 전도체 핵심소재 설계 및 공정 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

연료전극, 공기전극, 및 상기 연료전극과 상기 공기전극 사이에 배치된 전해질층을 구비하는 연료전지 셀을 제공하는 제1 단계;

상기 연료전지 셀에, 연료와 산소를 공급하는 제2 단계;

상기 연료전지 셀로 공급되는 연료와 산소를 동시에 차단하는 제3 단계; 및

상기 연료전지 셀에, 연료와 산소를 다시 공급하는 제4 단계를 포함하는 연료전지 운전방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 연료전극은 촉매 금속을 구비하고,

상기 연료와 산소를 동시에 차단하는 단계에서 상기 촉매 금속은 활성을 회복하는 연료전지 운전방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 제1 전압 이상이고,

상기 제3 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 0 내지 상기 제1 전압의 20%인 연료전지 운전방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제3 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 0 내지 상기 제1 전압의 5%인 연료전지 운전방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 단계와 상기 제3 단계는 하나의 단위 사이클을 구성하고,

상기 단위 사이클은 다수 번 수행되는 연료전지 운전방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 연료전극은 촉매 금속과 산소 이온 전도체를 구비하고, 상기 전해질은 산소 이온 전도체를 구비하고, 상기 공기전극은 페로브스카이트계 전도성 산화물을 구비하는 연료전지 운전방법.

청구항 7

촉매 금속을 포함하는 연료전극, 공기전극, 및 상기 연료전극과 상기 공기전극 사이에 배치된 전해질층을 구비하는 연료전지 셀을 제공하는 제1 단계;

상기 연료전지 셀에, 연료를 제1 연료 양론비로 공급하고, 산소를 제2 산소 양론비로 공급하는 제2 단계; 및

상기 연료전지 셀에, 연료를 상기 제1 연료 양론비보다 낮은 제2 연료 양론비로 공급하고, 산소를 상기 제1 산소 양론비보다 낮은 제2 산소 양론비로 공급하여 상기 연료전극 내의 촉매 금속의 활성을 회복하는 제3 단계; 및

상기 연료전지 셀에, 연료를 상기 제1 연료 양론비로 다시 공급하고, 산소를 상기 제2 산소 양론비로 다시 공급하는 제4 단계를 포함하는 연료전지 운전방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 제1 전압 이상이고,

상기 제3 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 0 내지 상기 제1 전압의 20%인 연료전지 운전방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제3 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 0 내지 상기 제1 전압의 5%인 연료전지 운전방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 제2 연료 양론비는 0 이상 1.5 미만인 연료전지 운전방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 제2 산소 양론비는 0 이상 2.5 미만인 연료전지 운전방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 연료전극은 산소 이온 전도체를 더 구비하고, 상기 전해질은 산소 이온 전도체를 구비하고, 상기 공기전극은 페로브스카이트계 전도성 산화물을 구비하는 연료전지 운전방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 제2 단계와 상기 제3 단계는 하나의 단위 사이클을 구성하고,

상기 단위 사이클은 다수 번 수행되는 연료전지 운전방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 연료가 제공되는 애노드, 공기가 제공되는 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 전해질층을 포함한다. 연료로서 수소가 사용되는 경우에, 생성물로서 물만 발생하므로 매우 친환경적이며 또한 에너지 변환 효율이 종래의 내연기관에 비해 상대적으로 매우 높은 장점이 있다.

[0003] 이러한 연료전지에는 전해질층 내에 산소이온 전도체를 구비하는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC, KR 2006-0005008호)가 있다. SOFC는 다른 연료전지에 비해 효율이 높은 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 이러한 SOFC의 운전 과정에서 연료전극에서 물이 생성되며, 이러한 물은 SOFC의 성능을 열화시키는 주

요 원인으로 지목되고 있다.

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 성능 열화가 억제된 연료전지 운전방법을 제공함에 있다.

[0006] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 연료전지 운전방법을 제공한다. 먼저, 연료전극, 공기전극, 및 상기 연료전극과 상기 공기전극 사이에 배치된 전해질층을 구비하는 연료전지 셀을 제공한다(제1 단계). 상기 연료전지 셀에, 연료와 산소를 공급한다(제2 단계). 상기 연료전지 셀로 공급되는 연료와 산소를 동시에 차단한다(제3 단계). 상기 연료전지 셀에, 연료와 산소를 다시 공급한다(제4 단계).

[0008] 상기 연료전극은 촉매 금속을 구비하고, 상기 연료와 산소를 동시에 차단하는 단계에서 상기 촉매 금속은 활성을 회복할 수 있다.

[0009] 상기 제2 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 제1 전압 이상이고, 상기 제3 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 0 내지 상기 제1 전압의 20%일 수 있다. 나아가, 상기 제3 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 0 내지 상기 제1 전압의 5%일 수 있다. 상기 제2 단계와 상기 제3 단계는 하나의 단위 사이클을 구성하고, 상기 단위 사이클은 다수 번 수행될 수 있다.

[0010] 상기 연료전극은 촉매 금속과 산소 이온 전도체를 구비하고, 상기 전해질은 산소 이온 전도체를 구비하고, 상기 공기전극은 페로브스카이트계 전도성 산화물을 구비할 수 있다.

[0011] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 연료전지 운전방법의 다른 예를 제공한다. 촉매 금속을 포함하는 연료전극, 공기전극, 및 상기 연료전극과 상기 공기전극 사이에 배치된 전해질층을 구비하는 연료전지 셀을 제공한다(제1 단계). 상기 연료전지 셀에, 연료를 제1 연료 양론비로 공급하고, 산소를 제2 산소 양론비로 공급한다(제2 단계). 상기 연료전지 셀에, 연료를 상기 제1 연료 양론비보다 낮은 제2 연료 양론비로 공급하고, 산소를 상기 제1 산소 양론비보다 낮은 제2 산소 양론비로 공급하여 상기 연료전극 내의 촉매 금속의 활성을 회복한다(제3 단계). 상기 연료전지 셀에, 연료를 상기 제1 연료 양론비로 다시 공급하고, 산소를 상기 제2 산소 양론비로 다시 공급한다(제4 단계).

[0012] 상기 제2 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 제1 전압 이상이고, 상기 제3 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 0 내지 상기 제1 전압의 20%일 수 있다. 나아가, 상기 제3 단계에서 상기 연료전지 셀의 출력전압은 0 내지 상기 제1 전압의 5%일 수 있다. 상기 제2 연료 양론비는 0 이상 1.5 미만일 수 있다. 상기 제2 산소 양론비는 0 이상 2.5 미만일 수 있다. 상기 제2 단계와 상기 제3 단계는 하나의 단위 사이클을 구성하고, 상기 단위 사이클은 다수 번 수행될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지 시스템을 나타낸 개략도이다.

도 2는 일 실시예에 따른 연료전지 시스템 운전 방법을 나타낸 순서도이다.

도 3은 일 실시예에 따른 연료전지 시스템 운전 방법 중 수명 연장 모드를 나타낸 개략도이다.

도 4는 연료전지 운전예 1에 따라 운전된 연료전지의 특성을 분석한 그래프이다.

도 5는 연료전지 운전예 2에 따라 운전된 연료전지의 특성을 분석한 그래프이다.

도 6은 연료전지 운전예 3에 따라 운전된 연료전지의 특성을 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지 시스템을 나타낸 개략도이다.
- [0016] 도 1을 참조하면, 연료전지 시스템은 연료전지 셀(FC)을 구비한다.
- [0017] 연료전지 셀(FC)의 단위 셀은 서로 마주보는 연료전극(30)과 공기전극(10), 그리고 연료전극(30)과 공기전극(10) 사이에 배치된 전해질층(20)을 구비할 수 있다. 연료전지 셀(FC)은 이러한 단위 셀을 다수 개 구비할 수 있다. 이 때, 상기 단위 셀들은 차례로 적층될 수 있다.
- [0018] 이러한 연료전지 셀(FC)은 고체산화물 연료전지로서, 700도 이하에서 운전할 수 있는 중저온형 고체산화물 연료전지(Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC)일 수 있다.
- [0019] 연료전극(30)은 그 내부에서 연료의 확산과 산소 및 전자의 전도가 가능한 전극일 수 있다. 연료는 수소일 수 있다.
- [0020] 이러한 연료전극(30)은 촉매 금속과 산소 이온 전도체를 구비할 수 있으며, 나아가 촉매 금속과 산소 이온 전도체의 서멧(cermet)일 수 있다. 촉매 금속은 연료전극(30)의 전자전도성을 향상시키고 또한 연료로부터 프로톤 및 전자를 발생시키는 역할을 할 수 있다. 이러한 촉매 금속은 전이 금속일 수 있고, 일 예로서, Ni, Cu, Pt, Pd, 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 산소 이온 전도체는 산소이온 전도성 금속산화물로서, 희토류-도핑된 세리아(rare-earth-doped ceria, RDC), 일 예로서, NDC(neodymium-doped ceria), GDC(gadolinium-doped ceria), 및 SDC(samarium-doped ceria); YSZ(yttria stabilized zirconia, ZrO_2/Y_2O_3); ScSZ(scandia stabilized zirconia, ZrO_2/Sc_2O_3); 및 LSGM(strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이에 더하여, 상기 연료전극(30)은 탄소 물질을 추가로 함유할 수 있다. 이러한 연료전극(30)은 촉매 금속 산화물과 산소 이온 전도체, 추가적으로 탄소 전구체를 혼합한 후, 이를 소결하여 형성할 수 있다. 상기 촉매 금속 산화물은 연료 전지 시스템이 운전하기 전에 공급된 수소를 통해 환원되어 촉매 금속으로 상기 연료전극(30) 내에 위치할 수 있다.
- [0021] 공기전극(10)은 그 내부에서 산소의 확산, 전자의 전도, 및 산소의 환원 촉매 기능을 갖는 전극일 수 있다. 이러한 공기전극(10)은 페로브스카이트계 전도성 산화물 일 예로서, $LaCoO_3$ 계, $BaCoO_3$ 계, 또는 $SmCoO_3$ 계 산화물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 단순 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물, 일 예로서, $LaCoO_3$, $BaCoO_3$, 또는 $SmCoO_3$; 복합 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물, 일 예로서 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSC, $0 < x < 1$), $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < \delta < 1$), $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (BSCF, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < \delta < 1$); 층상 페로브스카이트 구조를 갖는 산화물, 일 예로서 $Nd(Ba_{1-x}Sr_x)Co_{1-y}Fe_yO_{3+\square}$ (NBSCF, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < \delta < 1$)일 수 있다. 공기전극(10)은 상기 페로브스카이트계 전도성 산화물과 더불어서, 산소 이온 전도체를 더 포함할 수 있다. 산소 이온 전도체는 산소이온 전도성 금속산화물로서, 희토류-도핑된 세리아(rare-earth-doped ceria, RDC), 일 예로서, NDC(neodymium-doped ceria), GDC(gadolinium-doped ceria), 및 SDC(samarium-doped ceria); YSZ(yttria stabilized zirconia, ZrO_2/Y_2O_3); ScSZ(scandia stabilized zirconia, ZrO_2/Sc_2O_3); 및 LSGM(strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0022] 전해질층(20)은 상술한 산소이온 전도체를 함유할 수 있다. 나아가, 전해질층(20)은 산소이온 전도체층일 수 있다. 전해질층(20) 내의 산소이온 전도체는 상기 연료전극(30) 내의 산소이온 전도체와 동일한 물질일 수 있고, 나아가 상기 공기전극(10) 내의 산소이온 전도체와 동일한 물질일 수 있다.
- [0023] 한편, 연료전지 시스템은 연료전지 셀(FC)에 연료를 공급하는 연료 공급라인 및 산소를 공급하는 산소 공급라인과 연결될 수 있다. 상기 연료 공급라인의 소정 부분에 연료 유량을 조절할 수 있는 연료 유량 조절기(53)이 배치될 수 있다. 또한 상기 산소 공급라인의 소정 부분에 산소 유량을 조절할 수 있는 산소 유량 조절기(51)가 배치될 수 있다. 상기 연료 유량 조절기(53)와 산소 유량 조절기(51)는 제어부(70)에 의해 제어될 수 있다. 이 때, 산소는 순수 산소기체, 또는 산소를 포함하는 기체 일 예로서, 자연 공기 또는 산소와 불활성기체의 혼합기체의 형태로 공급될 수 있다.
- [0024] 또한, 연료전지 셀(FC)의 출력 전압을 검출하는 전압 검출기(60)가 연료전지 셀(FC)과 제어부(70) 사이에 배치될 수 있다.
- [0025] 이러한 연료전지 셀(FC)은 하기와 같은 반응식을 통해 전압을 출력할 수 있다.

- [0026] 연료전극 : $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- [0027] 공기전극 : $1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
- [0028] 이와 같이, 운전 과정에서 연료전지 셀(FC)의 연료전극(30)에는 수증기 분압이 높아질 수 있다. 이러한 수증기는 연료전극(30) 내의 촉매 금속을 산화시킴에 따라 촉매 활성이 저하될 수 있다. 그러나, 본 실시예에 따른 연료전지 시스템은 하기와 같은 수명 연장 모드를 포함하여 운전됨에 따라 열화를 억제할 수 있다.
- [0029] 도 2는 일 실시예에 따른 연료전지 시스템 운전 방법을 나타낸 순서도이다.
- [0030] 도 2 및 도 1을 참조하면, 연료 전지 시스템 구체적으로, 연료전지 셀(FC)은 소정 시간 동안 정상 운전 모드로 운전될 수 있다. 이 과정에서 연료전지 셀(FC)의 출력 전압이 전압 검출기(60)에 의해 모니터링 될 수 있다. 모니터링 된 출력 전압은 제어부(70)로 전해지고, 제어부(70)는 출력 전압이 임계 전압(V_t) 이상인 경우에는 연료전지 시스템을 정상 운전 모드로 유지하지만, 출력 전압이 임계 전압(V_t) 미만인 경우에는 연료 전지 시스템이 수명 연장 모드로 들어가도록 할 수 있다. 구체적으로, 제어부(70)는 연료 유량 조절기(53)와 산소 유량 조절기(51)를 제어하여 연료전지 셀(FC)에 공급되는 연료 유량과 산소 유량을 제어할 수 있다.
- [0031] 그러나, 이에 한정되지 않고 연료 전지 시스템은 수명 연장 모드로 계속 운전될 수도 있다.
- [0032] 도 3은 일 실시예에 따른 연료전지 시스템 운전 방법 중 수명 연장 모드를 나타낸 개략도이다.
- [0033] 도 3 및 도 1을 참조하면, 수명 연장 모드는 단위 사이클을 구비할 수 있다. 도면에는 4개의 단위 사이클이 개시되어 있으나, 이에 한정되지 않고 하나의 사이클 또는 복수 개의 사이클을 진행할 수 있다.
- [0034] 단위 사이클은 연료전지 셀(FC)로 산소와 연료를 정상 운전을 위한 각각의 필요량 즉, 임계 연료 양론비와 같거나 높은 제1 연료 양론비와 임계 산소 양론비와 같거나 높은 제1 산소 양론비로 각각 공급하는 정상 구간(P1)과 산소와 연료를 갑자기 각각의 필요량보다 낮은 즉, 임계 연료 양론비에 비해 낮은 제2 연료 양론비(S1)와 임계 산소 양론비에 비해 낮은 제2 산소 양론비(S2)로 각각 공급하는 감량 구간(P2)을 포함할 수 있다. 이 때, 임계 연료 양론비 및 임계 산소 양론비는 연료전지 셀(FC)이 임계 전압(도 2의 V_t)을 출력할 수 있도록 설정된 양론비들일 수 있다. 또한, 제2 연료 양론비(S1)와 제2 산소 양론비(S2)는 연료전지 셀(FC)로부터의 출력 전압이 상기 임계 전압(도 2의 V_t)의 약 20% 이하, 또는 약 5%이하, 나아가 출력 전압이 0이 되도록 설정된 양론비들일 수 있다. 이러한 산소와 연료의 공급유량은 제어부(70)에 의해 제어된 연료 유량 조절기(53)와 산소 유량 조절기(51)에 의해 조절될 수 있다.
- [0035] 상기 정상 구간(P1)은 정상 운전 모드(도 2)와 동일한 운전 구간일 수 있고, 연료전지 셀(FC)로 공급되는 제1 산소 양론비는 2.5 내지 4, 구체적으로는 2.5 내지 3일 수 있고, 제1 연료 양론비는 1.5 내지 3, 구체적으로 1.5 내지 2일 수 있다.
- [0036] 한편, 상기 감량 구간(P2)에서 연료전지 셀(FC)로 공급되는 산소의 양론비 즉, 제2 산소 양론비(S2)는 2.5 미만 또는 2 미만, 나아가 0일 수 있고, 연료의 양론비 즉, 제2 연료 양론비(S1)는 1.5 미만 또는 1 미만, 나아가 0일 수 있다. 제2 산소 양론비(S2)가 0이고, 제2 연료 양론비(S1)가 0인 경우에, 상기 감량 구간(P2)은 차단 구간으로 명명될 수 있다.
- [0037] 이러한 감량 또는 차단 구간(P2)에서 상기 연료전극(30)에서 생성된 물이 제거될 수 있다. 이 경우, 상기 연료전극(30) 내의 촉매 금속의 산화를 방지할 수 있어 전지의 열화가 억제되고 성능이 유지 또는 향상될 수 있다. 상기 감량 또는 차단 구간(P2)의 길이는 5분 내지 2시간, 구체적으로, 10분 내지 1시간일 수 있다.
- [0038] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0039] <연료전지 제조예>

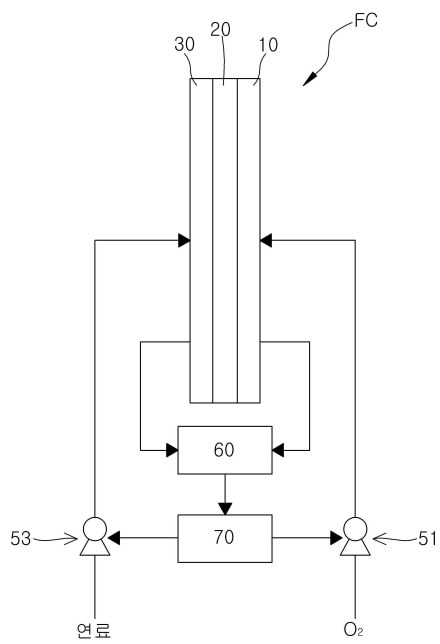
- [0040] 65 wt% NiO와 35 wt% NDC(neodymium-doped ceria), 10 wt% 스타치 콘(starch corn)을 기계적으로 혼합하여 일축압축성형을 통해 직경 25mm, 두께 1mm의 원형의 연료전극을 형성하고, 900℃에서 가소결(pre-sintering)을 실시하였다. 미리 준비된 NDC 전해질 슬러리를 상기 연료전극의 한쪽 면에 3회 코팅을 하고, 1550℃에서 4시간 동안 공소결(co-firing)을 통해 직경 20mm, 두께 0.75mm의 반쪽전지를 제조했다. 공기전극은 $\text{Nd}(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 와 NDC를 1:1 질량비로 계량한 후 알파-터피네올(alpha-terpineol), 다이-n-부틸 프탈레이트(Di-n butyl phthalate), 및 폴리비닐 부티랄(Polyvinyl butyral)의 혼합용매에 혼합한 후 반쪽전지의 전해질위에 도포(반응면적: 0.2827 cm^2)하여 형성하였다. 그 이후 1150℃에서 2시간 동안 열처리를 통해 버튼 형태의 단위전지를 완성하였다.
- [0041] <연료전지 운전예>
- [0042] 연료전지 제조예에서 제작된 단위전지를 반응기에 위치시키고, 연료전극과 공기전극 사이의 산소분압차를 유지하기 위해 실링제로 마감하였다. 작동온도 650℃에서 연료전극으로 가습된 수소를 200sccm의 유량으로, 또한 공기전극으로 산소를 200sccm의 유량으로 공급하고, 180 mAcm^{-2} 의 전류밀도를 인가했다. 이 때, 수소와 산소를 9시간 공급한 후 1시간 중단하는 단위 사이클로 운전하였다. 이와 같이 연료전지를 운전하면서, 일정주기로 전기화학분석(Biologic社, SP-240)을 통해 단위전지의 열화현상을 평가 및 분석하였다.
- [0043] <연료전지 운전예 2>
- [0044] 수소와 산소를 40분 공급한 후 10분 중단하는 단위 사이클로 운전한 것을 제외하고는 연료전지 운전예 1과 동일한 방법으로 운전하였고, 또한 평가 및 분석하였다.
- [0045] <연료전지 운전예 3>
- [0046] 수소의 유량을 일정하게 한 상태에서, 수소와 산소를 9시간 동안 200sccm으로 공급한 후, 2시간 동안 산소 유량을 점진적으로 감소시키는 단위 사이클로 50 시간(약 4.5사이클)동안 운전한 후, 산소와 수소를 동시에 1시간 차단한 후, 다시 수소와 산소를 9시간 동안 200sccm으로 공급한 후, 2시간 동안 산소 유량을 점진적으로 감소시키는 단위 사이클을 6번 반복 운전한 것을 제외하고는 연료전지 운전예 1과 동일한 방법으로 운전하였고, 또한 평가 및 분석하였다.
- [0047] 도 4는 연료전지 운전예 1에 따라 운전된 연료전지의 특성을 분석한 그래프이다.
- [0048] 도 4(a)를 참조하면, 산소 및 연료를 공급한 후 일정시간이 경과되면 연료전지의 출력전압은 서서히 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나, 산소와 연료를 동시 차단한 직후에는 연료전지의 출력전압(예를 들어, V_{2s})은 차단 전의 출력전압(예를 들어, V_{1t})에 비해 상승되는 것을 알 수 있다. 또한, 각 사이클에서 산소와 연료를 동시 차단한 직후의 출력전압(V_{2s} , V_{3s} , V_{4s} , V_{5s})은 직전 사이클에서 산소와 연료를 동시 차단한 직후의 출력전압 대비 향상되는 것을 알 수 있다(V_{2s} vs V_{1s} , V_{3s} vs V_{2s} , V_{4s} vs V_{3s} , V_{5s} vs V_{4s}). 이는 산소와 연료를 동시 차단함에 의해 연료전지 운전예 따른 반응생성물인 물을 제거함에 따라, 연료전지의 성능을 회복할 수 있음을 보여준다. 한편, 산소와 연료를 동시 차단한 구간 내에서 연료전지의 출력전압은 0을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0049] 도 4(b) 및 도 4(c)를 참조하면, 최대출력밀도는 수명연장모드 실시 전(도 4(a)의 (1) 위치) 600 mWcm^{-2} 에서 수명연장모드 실시 후(도 4(a)의 (3) 위치) 750 mWcm^{-2} 로 회복된 것을 알 수 있다.
- [0050] 도 4(d)를 참조하면, 전해질에 의한 옴저항은 사이클 수의 증가에 따라 거의 일정한 반면, 전극에 의한 분극저항은 사이클 수가 증가함에 따라 오히려 감소하며, 전해질에 의한 옴저항과 전극에 의한 분극저항의 합인 전체 저항 역시 사이클 수가 증가함에 따라 오히려 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, 연료전지의 운전 과정에서 산소와 연료를 동시에 차단하는 과정을 주기적으로 실시함에 따라, 운전이 지속되더라도 연료전지의 성능이 유지 또는 오히려 향상됨을 알 수 있다. 특히, 분극저항은 연료전극의 촉매 성능과 관련이 있는데, 연료전

지의 운전 과정에서 산소와 연료를 동시에 차단하는 과정을 주기적으로 실시함에 따라, 운전이 지속되더라도 촉매의 성능이 유지됨을 알 수 있다.

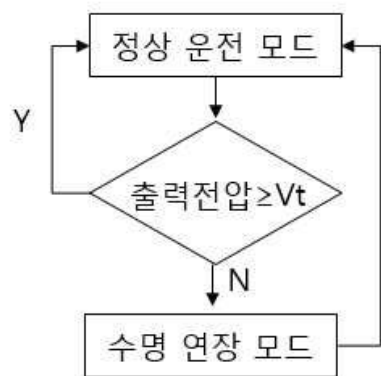
- [0051] 도 5는 연료전지 운전예 2에 따라 운전된 연료전지의 특성을 분석한 그래프이다.
- [0052] 도 5(a)를 참조하면, 산소와 연료를 동시 차단한 시간이 10분으로 매우 짧음에도 불구하고 도 4(a)에서와 마찬가지로 특성을 나타내었다. 다만, 출력 임계 전압(도 2의 V_t)이 0.7V일 때, 산소와 연료를 동시 차단한 구간 내에서의 연료전지 출력전압은 상기 출력 임계 전압의 20%인 0.14V 미만 나아가, 출력 임계 전압의 5%인 0.035V 미만임을 알 수 있다.
- [0053] 도 5(b) 및 도 5(c)를 참조하면, 최대출력밀도는 수명연장모드 실시 전(도 5(a)의 (1) 위치) 592 mWcm^{-2} 에서 수명연장모드 실시 후(도 5(a)의 (3) 위치) 665 mWcm^{-2} 로 회복된 것을 알 수 있다.
- [0054] 도 5(d)를 참조하면, 산소와 연료를 동시 차단한 시간이 10분으로 매우 짧음에도 불구하고 도 4(d)에서와 마찬가지로 특성을 나타내었다.
- [0055] 도 6은 연료전지 운전예 3에 따라 운전된 연료전지의 특성을 분석한 그래프이다.
- [0056] 도 6(a), 도 6(b), 도 6(c), 및 도 6(d)를 참조하면, 연료를 지속적으로 공급한 상태에서 산소만 주기적으로 감소시키는 초반 4사이클이 진행될 때, 또한 산소와 연료를 동시 차단한 후에 다시 연료를 지속적으로 공급한 상태에서 산소만 주기적으로 감소시키는 후반 6사이클이 진행될 때에는, 각 사이클에서 산소 감소 구간 직후의 출력전압은 직전 사이클에서 동일 위치 즉, 산소 감소 구간 직후의 출력전압 대비 향상되지 않으며(도 6(a)), 또한 분극 저항 및 전체 저항이 사이클이 진행됨에 따라 점차 상승하는 것을 알 수 있다(도 6(d)).
- [0057] 반면, 초반 4사이클 진행 후, 산소와 연료 동시 차단 구간을 실시한 직후(도 6(a)의 (3) 위치 및 도 6(d)의 ★ 위치)에는 출력전압의 큰 상승 및 분극 저항의 큰 감소가 있음을 알 수 있다.
- [0058] 이러한 결과로부터, 산소 감소 구간을 주기적으로 설정하는 것은 연료전지의 성능 회복에 크게 도움이 되지 않는 반면, 산소와 연료를 동시 차단하는 구간을 설정하는 경우에는 연료전지의 성능 향상에 크게 기여 하는 것을 알 수 있다.
- [0059] 이와 더불어서, 최대출력밀도는 수명연장모드 실시 전(도 6(a)의 (1) 위치) 701 mWcm^{-2} 에서 수명연장모드 실시 후(도 6(a)의 (3) 위치) 790 mWcm^{-2} 로 증가하였다. 이로부터, 산소와 연료를 동시 차단하는 구간 즉, 수명연장모드를 실시함에 따라 연료전지의 성능이 향상됨을 알 수 있다. 한편, 산소만 주기적으로 감소시키는 후반 6 사이클이 진행된 후(도 6(a)의 (4) 위치)의 최대출력밀도는 700 mWcm^{-2} 으로 수명연장모드 실시 후(도 6(a)의 (3) 위치)보다 크게 감소하였으며, 수명연장모드 실시 전(도 6(a)의 (1) 위치)과 유사한 것으로 나타났다. 이로부터 산소 감소 구간을 주기적으로 설정하는 것은 연료전지의 성능 회복에 크게 도움이 되지 않는 것을 다시 한 번 확인할 수 있다(도 6(b)).
- [0060] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

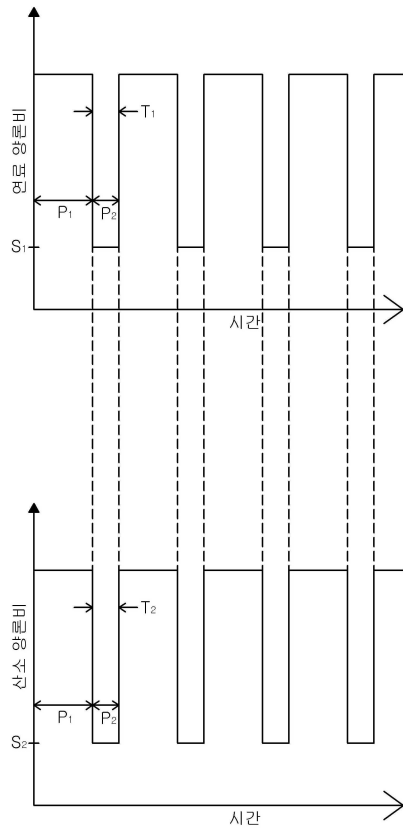
도면1



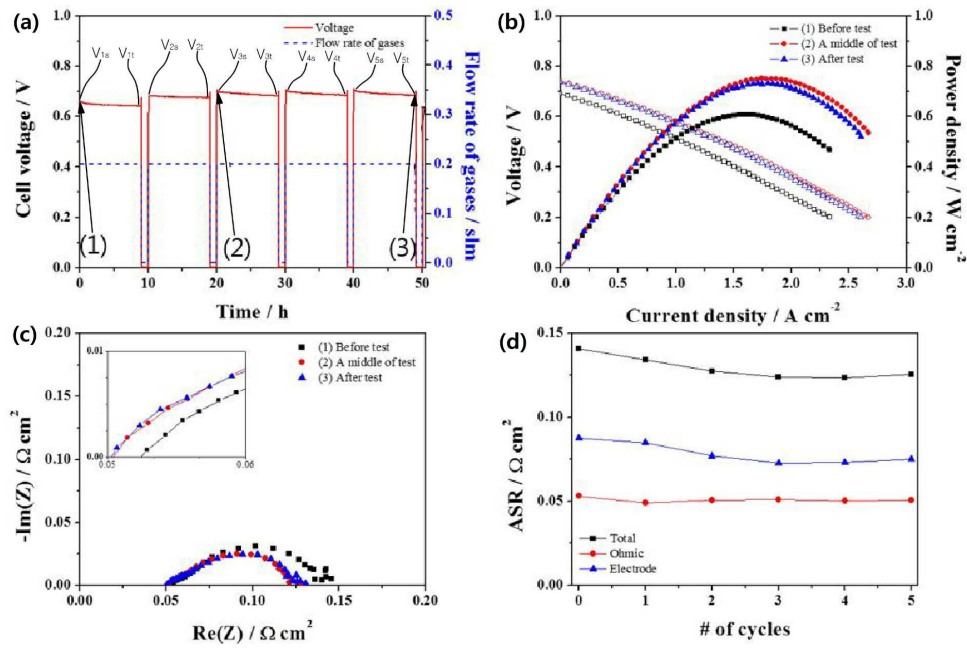
도면2



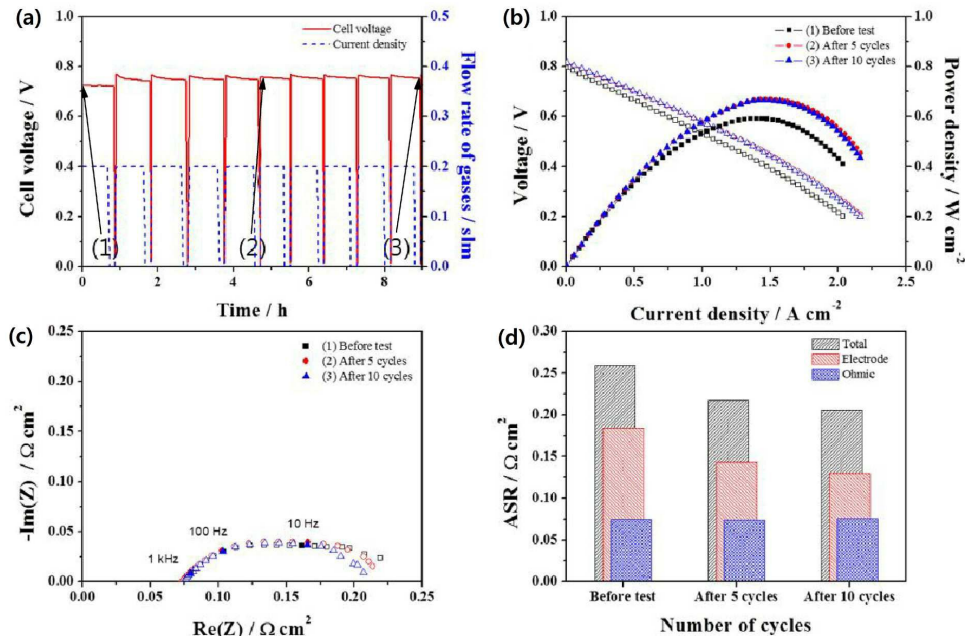
도면3



도면4



도면5



도면6

