

연료의 물리적 특성과 직접탄소연료전지의 연료극 반응성에 관한 연구

고태욱* · 안성율* · 최경민**† · 김덕줄**

*부산대학교 기계공학부 대학원, **부산대학교 기계공학부
(2011년 11월 22일 접수, 2011년 12월 21일 수정, 2011년 12월 21일 채택)

Study on the Effect of Physical Properties of Fuels on the Anode Reaction in a DCFC System

Tae Wook Ko*, Seong Yool Ahn*, Gyung Min Choi**†, and Duck Jool Kim**

*Graduate School of Mechanical Engineering, Pusan National University,

**Department of Mechanical Engineering, Pusan National University

(Received 22 November 2011, Revised 21 December 2011, Accepted 21 December 2011)

요 약

연료의 물리적 특성에 따른 직접탄소 연료전지(Direct Carbon Fuel Cell) 성능해석을 위해 국내 화력발전소에서 사용되고 있는 석탄 중에서 역청탄(Shenhua coal), 아역청탄(Adaro coal) 각 1종 및 순수한 탄소성분들의 결정체인 탄소 입자(Carbon particle)를 연료로 사용하여 DCFC시스템의 성능변화를 분석하였다. 연료의 물리적 특성에 따른 DCFC의 성능해석을 위해 SEM, XRD 및 BET 분석을 통해 연료의 물리적 특성(표면적, 기공의 크기, 결정립의 크기 및 구조, 구성성분)을 분석하였다. 직접탄소 연료전지는 873 K 이상의 온도에서 작동하는 고온형 연료전지이기 때문에, 성능 해석은 원탄(Raw coal)보다는 일정온도에서 탈휘발 과정이 끝난 최의 물성 분석이 더욱 중요하다. SEM, XRD 및 BET 분석을 통한 물리적 특성 분석결과를 바탕으로 성능측정 결과를 비교분석한 결과, 연료의 탄소 함량 보다는 표면적과 기공체적이 연료 전지의 성능에 큰 영향을 미치게 되며, 원탄의 물성보다는 최 상태의 물성에 더 많은 영향을 받는다. 또한 연료전지의 성능은 작동 온도에 영향을 받으며, 온도가 상승함에 따라 성능도 상승하게 된다.

주요어 : 직접탄소 연료전지, 연료극 반응, 비표면적, 기공 체적, 결정구조, 석탄, 탄소 입자

Abstract— The effect of physical properties of coal fuels and carbon particle on performance of DCFC (Direct Carbon Fuel Cell) was investigated. Shenhua and Adaro were selected as coal fuel and carbon particle was used for comparing with coal. The Ultimate, proximate, SEM, XRD, and BET analysis of samples were conducted. The component of char was more important than that of raw coal because the operating temperature of reactor is higher than devolatilization region of coal. The surface area and volume of pores affected significantly the performance of the system than content of fixed carbon or char rates. The performance of DCFC with carbon particle was in proportional to working temperature.

Key words : Direct Carbon Fuel Cell, Anode reaction, Surface area, Volume of pores, structure of crystal grains, Coal, Carbon particle

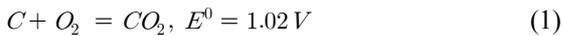
1. 서 론

현재 국내 연료전지의 연구 동향은 2세대 용융탄 산염 연료전지의 상용화와 기존 연료전지보다 효율을 향상시킨 3세대 고체산화물 연료전지의 분석에 중점

†To whom corresponding should be addressed.
Department of Mechanical Engineering, Pusan national University
Gijeongwan 30 San Jangjeondong, Geumjeong-Ku, Busan, 607-735,
Korea
Tel : 051-510-2476; E-mail : choigm@pusan.ac.kr

을 두고 있다. 고체산화물 연료전지의 대상으로는 많은 시스템이 연구 및 개발되고 있으나, 상대적으로 고효율 시스템인 3세대 연료전지의 장점과 기존의 2세대 연료전지의 안전성을 함께 갖춘 직접탄소연료전지(Direct Carbon Fuel Cell)도 친환경 고효율 시스템으로 많은 관심을 받으며 연구 개발되고 있다. 국내 화력발전소의 발전효율은 40% 내외로 세계 최고 수준을 유지하고 있지만 이에 비해 직접탄소 연료전지 기술을 이용한 발전은 이론적 전기화학적 변환 효율이 100%, 이론효율 90%, 에너지변환효율 70%이며 이는 기존의 석탄 화력발전소에 비해 이론적 발전효율이 2 배 정도 높고, 실제 발전효율도 60 ~ 65%에 상당하는 것으로 알려져 고효율 발전과 배기가스 저감효과를 기대할 수 있다 [1].

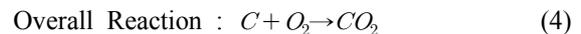
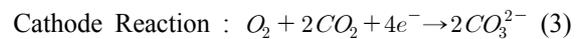
본 연구에 사용된 직접탄소연료전지 시스템은 용융탄산염을 기초로 탄소계열의 고체연료를 적용하였다. 이러한 시스템은 기존의 연료전지와 비교하여 효율이 높으며, 환경 친화적이다. 직접탄소연료전지의 장점을 아래에 기술하였다. 첫째, 용융탄산염 연료전지, 고체산화물 연료전지와 같은 기존의 연료전지와 비교하여 열역학적 효율이 높다. 직접탄소 연료전지는 총괄반응식(1)을 바탕으로 김스 자유에너지변화($\Delta G = -395.4 \text{ KJ mol}^{-1}$ at 873 K)가 엔탈피 변화($\Delta H = -394.0 \text{ KJ mol}^{-1}$ at 873 K)보다 크게 되어 가능한 최대효율이 100%를 넘는다. 이는 반응물질인 탄소와 생성되는 이산화탄소가 순물질상태로 고상과 기상으로 존재하여 탄소 연료가 모두 에너지로 전환되기 때문이다. 기존의 연료전지와 비교한 효율을 Table 1에 나타내었다 [2,3].



둘째, 직접탄소 연료전지는 탄소 계열의 석탄, 바이오매스, 석유 코크스, 유기물 쓰레기 등의 다양한 고체연료의 사용이 가능하며 이러한 고체연료는 다른 자원으로부터 쉽게 제조가능한 장점이 있다 [4]. 셋째,

석탄 화력 발전으로부터 배출되는 배출가스의 CO_2 를 분리하기는 매우 어렵다. 그 이유는 연소시 사용되어지는 21%의 산소와 78%의 질소로 이루어진 공기에 의해 배출가스로부터 CO_2 를 분리하는 것은 비용이 많이 들게 된다. 하지만 직접탄소 연료전지는 이론적으로는 100%의 CO_2 배기가스를 배출하기 때문에 이산화탄소 저장기술과 접목하여 온난화 가스 처리에 용이한 이점을 가지고 있다 [5,6].

직접탄소 연료전지의 구조는 연료극(anode), 공기극(cathode), 전해질(electrolyte)의 3가지 핵심요소로 구성되어있으며 직접탄소 연료전지의 연료극과 공기극의 나타나는 반응식을 식(2-4)에 나타내었다. 공기극에서 산소의 환원 반응에 의해 생성된 산소이온이 전해질을 통해 연료극으로 이동하여, 연료극에서는 산소이온과 탄소가 반응하여 이산화탄소가 발생하고, 이 이산화탄소가 다시 탄소를 산화시켜 이산화탄소와 전자를 생성하면서 화학에너지를 전기화학반응을 이용하여 직접 전기로 변환시킨다.



직접탄소 연료전지에 적용되는 탄소계열의 고체연료와 전해질간의 전기화학적 반응은 석탄의 등급, 고정탄소량, 작동온도, 조직학적 특성 등 석탄의 물성과 관계가 깊다. 이중에서도 조직학적 특성인 물리적 구조와 표면적, 기공의 크기 등이 중요한데, 연료의 표면적과 형상은 연료극에서 전해질이 연료에 젖을 수 있는 계면을 제공하고, 이는 연료전지의 성능을 좌우하기 때문이다 [7]. 석탄의 경우, 직접탄소 연료전지의 작동온도구간(873 K 이상)에서는 탈휘발 과정이 끝난 상태이기 때문에, 다공성의 좌로 전환되어 표면적과 형상이 바뀌게 된다. 따라서 석탄 좌의 물성 분석은 원탄의 물성보다 연료전지의 성능에 더욱 영향을

Table 1. Efficiencies of fuel cells.

Efficiency of fuel cell				
Fuel	Theoretical limit = $\Delta G^\circ(T)/\Delta H^\circ\text{std}$	Utilization efficiency (μ)	$V(i)/V(i=0) = \epsilon v$	Actual efficiency = $(\Delta G/H^\circ\text{std}) (\mu) (\epsilon v)$
C	1.003	1.0	0.80	0.80
CH ₄	0.895	0.80	0.80	0.57
H ₂	0.70	0.80	0.80	0.45

미치게 되므로, 석탄의 형상변화가 연료전지 성능에 어떠한 영향을 미치는지 분석할 필요가 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 연료전지의 작동온도에서도 형상변화가 발생하지 않는 순수한 탄소로 이루어진 탄소 입자(Carbon particle)와의 비교분석도 필요하다. 본 연구는 직접탄소연료전지 시스템의 성능에 관련된 연료의 물리적 특성을 열 중량 분석기(TGA : Thermo Gravimetric Analyzer)를 사용하여 공업분석과 원소분석으로 통해 물리적 성분들과 온도에 따른 반응 특성을 파악하고, SEM(Scanning Electron Microscope), 미세기공 물리 흡착분석기와 XRD(X-ray Diffraction)를 이용하여 탄소입자와 아역청탄, 아역청탄 조직학적특성을 파악하여 전해질과의 반응 특성을 분석하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 연료극 성능평가 장치 및 연료

본 연구에서는 연료의 물리적 성질의 차이에 따른 직접탄소연료전지 내부의 연료극 반응의 변화로 인한 시스템 성능 변화를 관찰하기 위하여 Fig. 1에 나타난 직접탄소 연료전지시스템을 사용하였다 [8-10]. 시

스템은 가스 유량과 교반기의 회전수 및 반응로 온도를 제어할 수 있는 제어부, 전해질과 연료 및 전극이 포함되어 실제 반응이 발생하는 반응부, 그리고 전기화학반응에 의한 전압을 측정하는 측정부로 구성된다. 실험에 사용된 모든 전극(연료극, 공기극 및 기준전극)은 은(Ag)으로 제작하였으며, 공기극 덮개에는 1.5 mm의 구멍을 뚫어 전해질의 유동을 원활하게 하는 반면, 연료의 입출입은 차단하였다. 반응로 내부의 가스 유동을 원활하게 하기 위하여 비활성 가스인 헬륨을 캐리어 가스로서 사용하였다.

본 연구에서는 국내 발전소에서 사용되고 있는 석탄들 중에서 대표적인 역청탄 1종(Shenhua coal)과 아역청탄 1종(Adaro coal)을 연료로서 사용하고, 석탄의 전기화학 반응과 비교하기 위해 약 99 wt. %의 탄소 성분으로 구성된 탄소입자(carbon particle)를 연료로서 사용하였다. 모든 연료는 실험실 분위기에서 충분히 건조한 다음 사용되었으며, 입자의 크기는 200~300 mesh 통과분(2~3 mm)을 사용하였다. Thermogravimetric Analyzer(TA Q600, TA instrument, USA)를 사용하여 ASTM 표준 방식으로 각 연료의 공업분석을 수행하였으며, 원소분석 결과는 연료를 공급한 발전소로

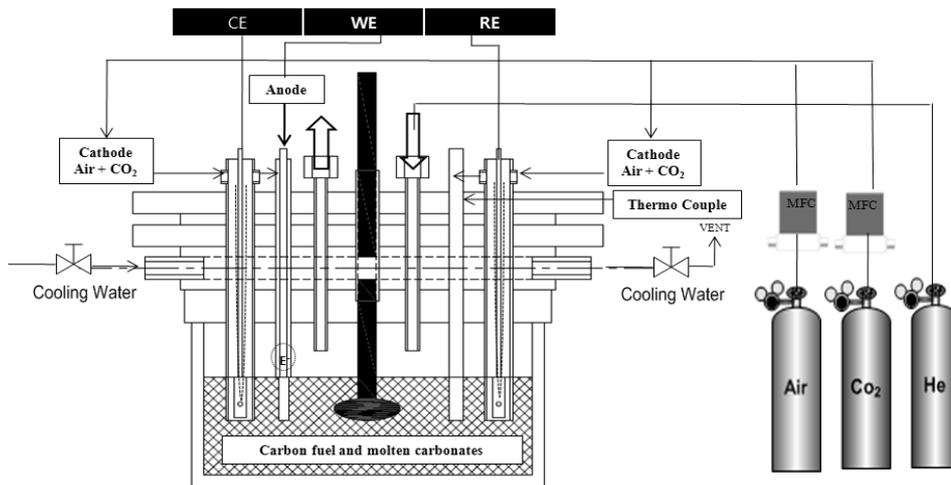


Fig. 1. Schematic diagram of DCFC system.

Table 2. Properties of Carbon Fuel Tested.

Coal	Proximate (wt. %)				Ultimate (wt. %)						Low heating Value (Kcal/Kg), NCV
	Moi.	VM	FC	Ash	C	H	O	N	S	Ash	
Carbon particle	-	1.1	98.90	-	95.27	0.93	1.42	0.43	0.38	1.57	8100
Shenhua	6.39	32.17	54.21	7.24	75.90	4.81	10.15	1.40	0.00	7.74	4901
Adaro	14.23	40.95	42.01	2.82	71.20	5.27	18.93	1.28	0.03	3.29	5913

Table 3. Experimental conditions.

Operation conditions			
Fuel	Carbon particle	Shenhua Coal	Adaro Coal
	5 wt.% of fuel comparing to electrolyte		
Electrolyte	62(Li ₂ CO ₃) : 38(K ₂ CO ₃) (mole ratio)		
Gas	~ 873 K		873 K ~
	He (150 ml/min) CO ₂ (50 ml/min)		He (75 ml/min) CO ₂ (30 ml/min) Air (70ml/min)

부터 연료와 같이 제공받았으며 그 값들을 Table 2에 나타내었다.

2-2. 실험 방법 및 조건

각 실험에서는 탄산리튬(Li₂CO₃)과 탄산칼륨(K₂CO₃)의 혼합물을 전해질로 사용하였으며, Vutetakis 등의 연구에서 제시한 녹는점이 최저가 되는 62:38(mole ratio) 비로 혼합하여 사용하였다. 연료전지에 사용된 전해질의 녹는점이 낮아질수록 물질 전달 능력이 활발해지고 성능측면에서 장점을 보이기 때문이다 [8]. 각 실험에 사용된 연료의 양은 전해질 무게의 5 wt. %로 고정하였다. 전해질과 연료는 예혼합 상태로 반응로에 공급되었으며, 분위기를 온도를 3 K/min의 속도로 상승시켜 873 K까지 도달하도록 하였다.

초기 가스 주입 조건은 공기극(cathode)에 이산화탄소를 50 ml/min로 공급하면서 873 K까지 승온시킨 후, 공기와 이산화탄소의 비를 부피 기준으로 7:3으로 조절하여 각각 70 ml/min, 30 ml/min로 일정하게 혼합하여 공급하였다. 공급되어지는 이산화탄소는 아래의 반응식을 통하여 산소이온과 용융탄산염이온의 전도성을 높여 전지의 성능을 향상시킨다 [11]. 캐리어 가스로 사용된 헬륨은 873 K 이전에는 150 ml/min로 공급하고 공기를 공급하는 시점에서 75 ml/min로 조절하였다.



개회로 전압 및 전압-전류 성능 측정 및 정전류 시스템의 구축은 Physio-Lab 사의 Potentio/Galvanostat (KST-P1, Korea)을 사용하였으며, Galvano system으로 연료전지의 성능을 측정하였다.

3. 실험 및 고찰

연료 전지 시스템 내부에서 전기화학적 반응은 고체연료와 전해질이 반응하는 연료의 계면이 중요하며 Chen 등의 연구에 의하면 실제로 접촉이 발생하게 되는 고체의 외부 비표면적은 전해질이 고체연료에 연속적으로 젖을 수 있는 계면을 제공하므로 연료전지 성능에 큰 영향을 미친다 [7]. 이는 젖음성으로 대표되는 전기화학 반응의 중요한 요소를 결정할 수 있는 요인이 된다 [12]. 연료의 물리적 비표면적 및 표면의 형상, 기공체적의 크기는 이런 젖음성을 판단할 수 있는 중요한 요소라 할 수 있다. 본 연구에서는 연료의 이러한 특성을 분석하기 위하여, 주사 전자 현미경(SEM, Scanning Electron Microscope), 미세기공 물리 흡착분석(Micropore Physisorption Analyzer), X선 회절기법(XRD, X-Ray Diffraction)들을 사용하여 물리적 특성을 평가하였다.

3-1. 연료의 물리적 특성 평가

연료의 기본적인 구조 및 표면 형상을 알아보기 위해 가장 널리 사용되는 방법 중의 하나는 SEM 기법을 사용하여 그 형상을 직접 이미지화 하는 것이다. 본 연구에서는 S-4200(Hitachi, Japan) 장비를 사용하여 연료들을 분석하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 탄소입자는 외부 형상이 거칠고 불규칙한 반면, 역청탄인 Shenhua 탄과 Adaro 탄의 표면은 매끈하다. 다만, Shenhua 탄 주변에 무기물이 Adaro 탄에 비해 다량 부착되어 있는 모습이 관찰되었다. 두 석탄 연료의 표면을 좀 더 확대하여 8000 배율로 관찰하여 보면, Shenhua 탄보다는 Adaro 탄의 표면이 더욱 거친 것을 알 수 있으며, 이는 연료 전지 내부에서 전해질과의 반응을 더욱 활발하게 할 것으로 예상된다.

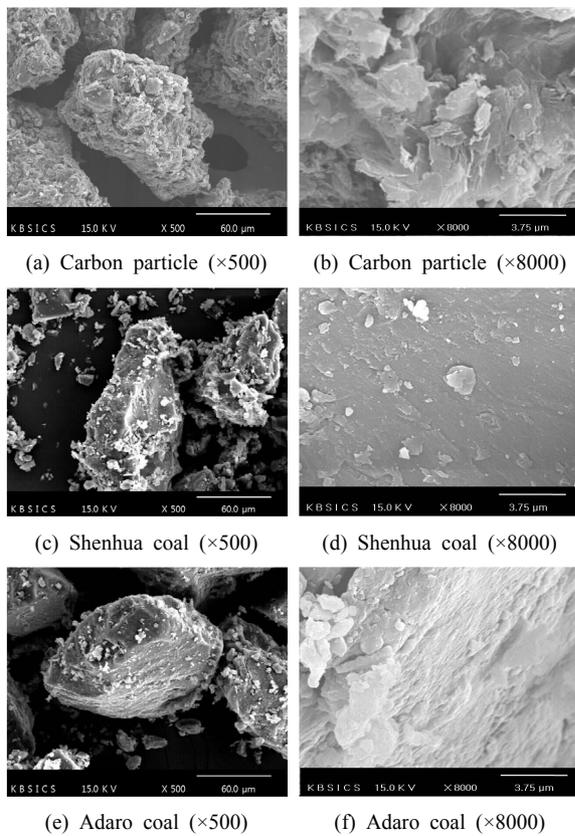


Fig. 2. Scanning electron microscopy image of samples.

한편 873 K 이상의 온도에서 작동하는 연료전지는 작동 온도가 석탄의 탈 휘발 온도보다 높은 온도이기 때문에 실제로 반응하는 연료는 탈휘발 과정이 종료된 좌 형태의 연료가 될 것이기 때문에 TGA 701 (LECO, USA)를 사용하여 연료들을 질소분위기에서 유량 6 L/min, 승온속도를 43 K/min로 설정하여 1173 K 까지 온도를 상승시켜 얻어진 좌의 상세 이미지 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 확인할 수 있듯이, 탄소 입자의 경우, 작동 온도가 좌 반응영역보다 낮기 때문에 좌 제작 전의 사진과 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 반면, 두 종의 석탄모두 열분해 과정 후 다공성의 좌 입자가 생성되었음을 확인할 수 있다. Fig. 3(e)에서 볼 수 있듯이 Adaro 탄의 경우 Shenhua 탄보다는 훨씬 큰 기공이 나타나게 되는데, 이는 Table 2에 나타났듯이 휘발분 함량의 차이에 기인한 것이다.

이런 연료의 구조적 차이로 인한 표면적의 차이와 좌가 생성되면서 변화되는 물리적 구조 차이를 분석하기 위하여 Brunauer Emmett Teller(BET) 방정식을 이용

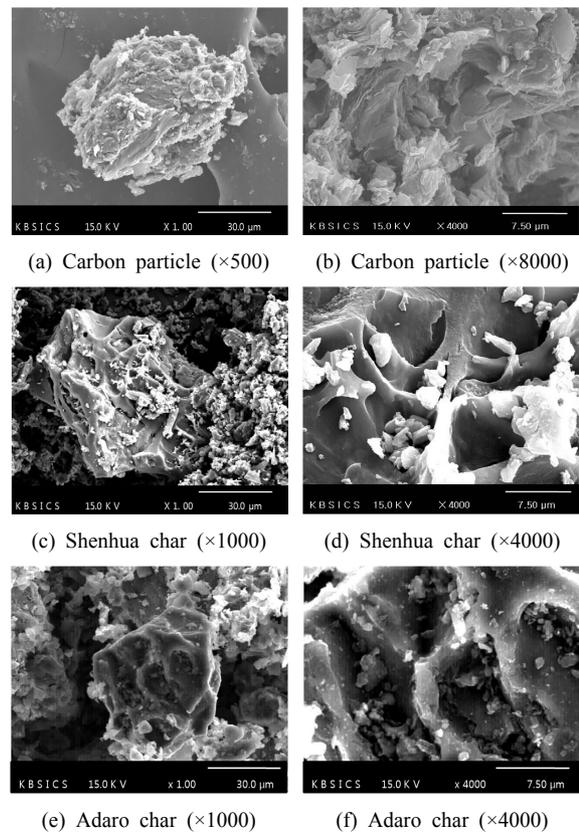


Fig. 3. Scanning Electron Microscopy images of char samples.

한 기체흡착장치의 일종인 ASAP 2020(Micromeritics Co, USA)를 사용하여 입자의 표면적, 기공체적을 구체적인 수치로 확인하였다. 비표면적(BET)을 측정하기 위해 흡착제로는 질소가스를 사용하였으며 약 0.5 g ~ 1 g의 시료를 323 K에서 탈기체화(degasing)하였으며 온도는 액체질소를 이용하여 77.15 K로 일정하게 유지시켰다. 0.05 ~ 0.95의 P/P₀ 범위에서 흡착실험을 수행하였고, 0.95 ~ 0.1의 범위에서 탈착실험을 수행하여 0.05에서 0.2 사이의 값을 BET흡착 등온식을 이용하여 비표면적을 측정하고, 그 결과 값을 Table 4에 나타내었다. 원탄의 경우 Shenhua 탄의 표면적이 탄소 입자와 Adaro 탄에 비해 각각 4.5배, 7.68배 크게 나타났다. 기공체적 또한 이와 유사한 경향을 보인다. 반면 아역청탄인 Adaro 탄은 가장 작은 표면적 및 기공체적 결과를 나타내었다. 그러나 연료를 좌 형태로 분석하였을 경우 Adaro 탄이 다른 두 연료보다 큰 표면적과 기공체적을 보이게 된다. 이는 Table 2에 나타났듯이 다량의 휘발분 함유에 기인하며, 표면적이 원탄과 비교하여 265배 넓게 형성되었다. 이러한 결과는

Table 4. BET results of samples.

N ₂ adsorption (77 K)		
Sample	S _{BET}	V _{total}
Carbon particle	1.3578	0.002993
Shenhua	6.1183	0.005088
Adaro	0.7968	0.002409
Shenhua Char	162.9957	0.086632
Adaro Char	212.2973	0.118518

S_{BET} : surface area of sample (m²/g)

V_{total} : pore volume of sample (cm³/g)

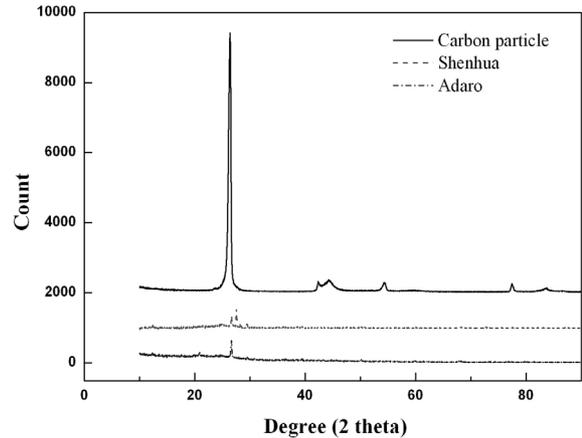
Fig. 3에 나타난 결과와도 잘 부합되며, 최상태의 Adaro 탄은 Shenhua 탄보다는 기공의 크기도 클 뿐만 아니라, 탈휘발 과정에서 생성된 작은 크기의 미세기공도 다량 함유함을 알 수 있다. 이러한 성질은 전해질과의 젖음성을 향상시켜 연료전지의 성능도 향상시킬 수 있다 [7].

위의 두 결과에서 연료들의 외부 표면적 및 기공의 크기에 대한 경향을 확인할 수 있었다. 연료전지의 성능에 직접적으로 영향을 미치는 연료의 물리적 구조를 분석하기 위하여 위 결과 이외에 연료들의 입자의 물리적 연결 상태, 즉 구조에 관한 분석을 수행하기 위하여 X'pert PRO MRD(Philips, Netherlands)를 사용한 X선 회절 분석기법(X-Ray Diffraction; XRD)을 이용하여 연료의 결정 크기를 분석 하였다.

실험에 사용된 X-ray는 Cu-K α radiation(1.54 Å)를 적용하였으며 2 θ 는 10°에서 90° 범위에서 측정하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 각 연료는 2 θ = 26°에서 피크 값을 가지며 이 결과 값으로부터 모든 연료의 구조는 흑연(graphite)임을 알 수 있다. 결과 값 분석을 통해 반치폭 FWHM(Full Width at Half Maximum)을 측정하고 Scherrer 식을 사용하여 탄소 결정립의 크기를 분석하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 결정립의 크기는 탄소입자와 Adaro 탄이 비슷하게 나왔으며, 상대적으로 Shenhua 탄은 작은 값을 보이므로 앞의 두 연료에 비해 넓은 표면적을 가지게 된다. 이는 BET 분석을 통한 결과와 잘 일치하고 있으며, 원탄의 경우 상대적으로 Shenhua 탄의 반응성이 크다. 한편, 탄소입자의 경우 석탄들에 비해 매우 큰 피크 값을 가진 강력한 흑연구조이며, 이는 표면외부에 격자 결함이 적어 전해질과 탄소가 연속적으로 활성화되기 어렵다는 것을 의미한다 [7]. 반면 석탄들은 상대적으로 낮은 피크 값을 통해 탄소입자에 비해서 비결정질

Table 5. Crystalline of samples.

Sample	XRD (nm)
Carbon particle	2.59
Shenhua	1.72
Adaro	2.60

**Fig. 4.** XRD patterns of Carbon Fuel.

구조가 다수 존재하며 반응성이 탄소 입자보다는 활발할 것이다. 이러한 연료의 결정구조 차이는 전해질과의 반응성에 큰 영향을 미치게 되며, 탄소 함량이 압도적으로 많은 탄소입자일지라도 매우 단단한 결정구조로 인해 전해질과의 반응성이 낮아지게 된다.

3-2. 연료에 따른 연료전지 성능변화

연료의 변화에 따른 연료전지의 성능 변화(I-V curve)를 측정하기 위해서 873 K에서 실험을 수행하고 그 결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. Adaro탄의 개방회로전압(OCV)은 0.73 V로 가장 높게 나타났으며, Shenhua 탄과 탄소입자는 각각 0.6 V, 0.47 V로 Adaro 탄 대비 82%와 64%의 OCV를 나타내었다. 탄소입자와 각 탄들의 고정탄소(Fixed carbon)비를 살펴보면, Shenhua 탄과 Adaro 탄이 각각 55%, 42%이며 탄소함량은 80%와 75%이다. Adaro 탄이 가장 낮은 고정탄소 양과 탄소량을 포함하고 있음에도 불구하고 가장 높은 성능을 나타낸 것은 연료에 포함된 탄소함량보다는 연료의 물리적 구조가 연료전지의 성능에 더욱 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다. 성능측정에 사용된 모든 연료는 전류밀도 0 ~ 20 mA 구간에서 활성화저항(activation resistance)의 영향으로 전압강하가 빠르게 발생하였다. 활성화 저항 이후 전류밀도 20 ~ 60 mA 구간에서는

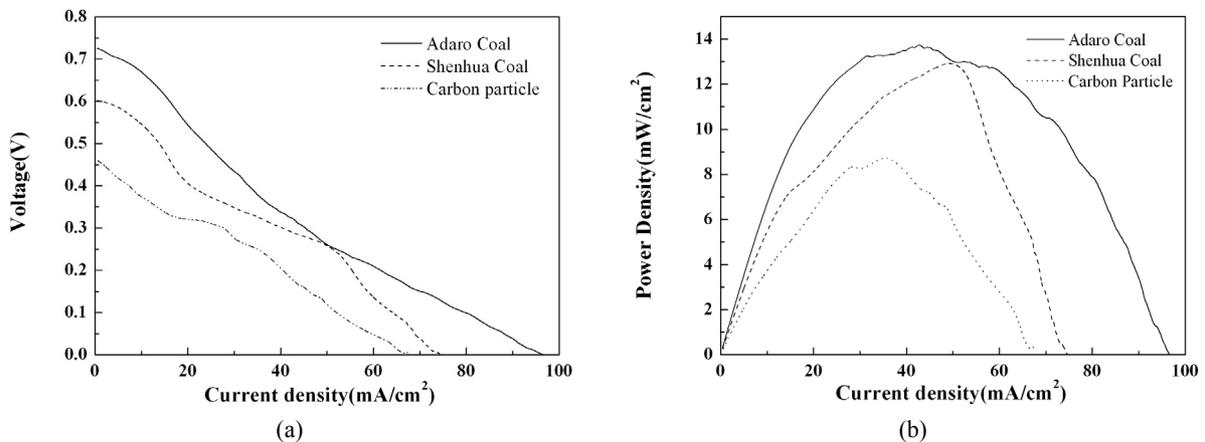


Fig. 5. (a) Performance and (b) Power curves of DCFC system with various fuels under 873 K.

Adaro 탄과 탄소입자는 선형적으로 전압이 감소하는 반면, Shenhua 탄은 기울기가 크게 감소하는 영역이 나타났으며 이는 시스템의 저항(Ohmic resistance) 영향을 크게 받기 때문이다. 또한 Shenhua 탄은 연료극 부근의 산화반응으로 인한 농도 차이로 인해 농도저항(concentration resistance) 손실이 발생하여 57 mA 부근에서 전압이 급격하게 감소하는 현상이 나타난다. 이는 모든 연료 중에서 Shenhua 탄의 결정립 크기가 가장 작아 저항들의 영향에 민감하게 반응하기 때문이다. 반면, 탄소입자는 두 종류의 석탄보다 모든 전류밀도영역에서 낮고 선형적인 경향을 보이게 되는데, 이는 탄소입자의 구조가 표면적과 기공체적이 석탄에 비해서 적고 강력한 흑연 구조로 구성되어 표면 외부에 격자결합이 적어 전해질과 탄소가 연속적으로 활성화되기 어려우며 전해질과의 반응성을 감소시켜 이온 전달률 및 전기화학반응의 속도를 저하시키기 때문이다.

Fig. 5(b)에 나타난 연료에 따른 최대 전력값(Pmax) 또한 Adaro 탄이 13.74 mW로 가장 큰 값을 나타낸 반면, Shenhua 탄과 탄소 입자는 각각 12.94 mW와 8.9 mW로 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 이는 Adaro 탄이 촉 상태에서 가장 높은 표면적과 기공 체적을 보였으며, 또한 결정의 구조 또한 탄소입자보다는 현저하게 비결정질의 구조가 많기 때문에 전해질에 의한 젖음성이 향상되기 때문이다. Shenhua 탄의 경우에는 전체적으로 Adaro 탄 보다는 성능이 떨어지지만, 전류밀도 20 ~ 60 mA 구간에 나타나는 시스템 저항 부분에서 결정구조의 차이로 인해 향상된 부분에서 다른 두 연료보다 상대적으로 높은 최대 전력

값을 나타내었다. 이러한 반응성의 차이는 원탄 상태에서의 표면적과 기공크기보다는 촉 상태에서의 물성들이 더욱 영향을 미친다는 것을 확인시켜 주었고, 이는 포함된 휘발분의 양에 많은 영향을 받게 된다는 것을 의미한다. 또한, 물질 결정의 크기 및 구조가 전해질과의 반응성에 큰 영향을 미치며, 이는 연료전지의 성능을 좌우하는 큰 변수가 된다.

3-2. 온도에 따른 연료전지 성능변화

온도 변화에 따른 연료전지의 성능 변화(I-V curve)를 분석하기 위하여 탄소 입자를 연료로 사용하여 다양한 온도 범위에서 실험을 한 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 석탄은 작동온도구간에서 휘발분 함량에 기인하여 탈 휘발화과정 이후 다공성의 촉로 변화되어 물리적 형상 및 표면적이 변화하게 되지만, 순수 탄소로 구성된 탄소 입자는 DCFC의 작동온도구간에서 물성과 화학적 구조의 변화가 없어 순수한 온도에 따른 시스템의 성능 측정이 가능하다. 시스템의 개방회로전압은 온도가 873 K에서 973 K까지 변화할 때 0.47 V에서 0.65 V로 38% 정도 높은 값을 나타내었다. Fig. 6(b)에 나타난 온도에 따른 최대 전력값(Pmax) 또한 분위기 온도가 973 K에서 17.6 mW로 가장 큰 값을 나타낸 반면, 가장 저온 분위기 온도인 873 K에서는 8.9 mW로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 분위기 온도가 증가 할수록 용융탄산염의 점성이 낮아져 전해질 내의 이온전도성이 증가하여 전기화학 반응이 활발히 일어났기 때문이다.

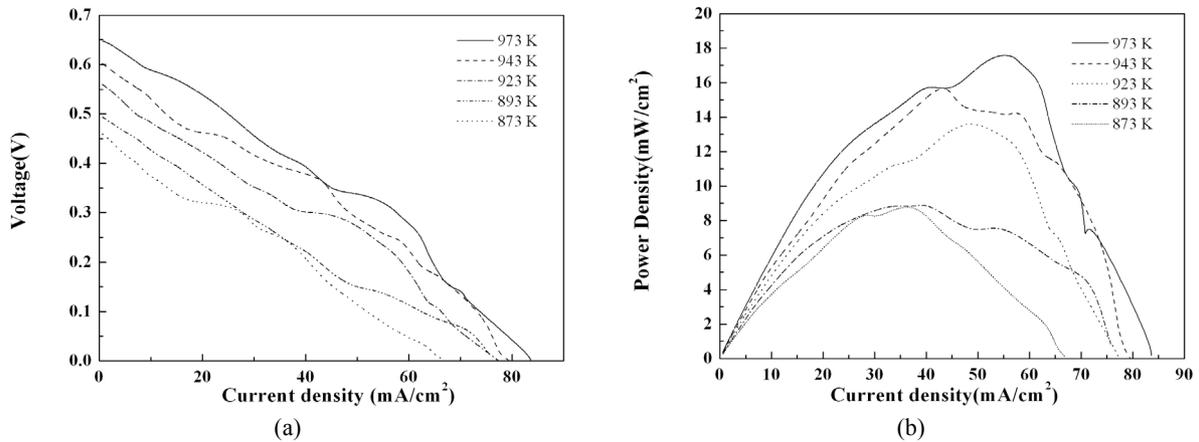


Fig. 6. (a) Performance and (b) Power curves of DCFC system at different temperature.

4. 결 론

연료의 물리적 특성이 직접탄소연료전지(DCFC)의 성능에 미치는 영향과 연료극과의 반응특성을 분석하기 위하여 두 종류의 석탄(역청탄인 Shenhua 탄, 아역청탄인 Adaro 탄)과 탄소 입자를 사용하여 성능측정 및 분석 실험을 수행하였다. 연료의 물리적 특성을 분석하기 위하여 SEM 사진 및 미세기공 물리 흡착분석을 통하여 표면적의 형상 면적, 기공의 체적에 관하여 관찰하고, XRD 분석을 통하여 결정 구조를 분석하였다. 각각의 결과를 바탕으로 성능측정 시스템과의 결과를 비교분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 연료전지의 성능곡선에서 아역청탄인 Adaro 탄의 성능이 가장 높게 나타난 반면 탄소입자의 성능이 가장 낮게 나타났다.
- 2) Shenhua 탄은 전압과 전류 구간에 따라 크게 세 구간의 영역이 있는 것을 확인 할 수 있는 반면, Adaro 탄이나 탄소 입자는 선형적으로 변하게 된다. 이는 탄소 결정립의 크기가 작을수록 시스템의 저항이나, 농도저항에 민감하게 반응하기 때문이다.
- 3) 연료의 표면적과 기공체적은 연료 전지의 성능에 큰 영향을 미치게 되며, 원탄의 물성보다는 최상태의 물성 파악이 중요하다.

후 기

“이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0027954).”

참고문헌

1. LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) Report 2003.
2. J.F. Cooper, Presented in Direct Carbon Fuel Cell Workshop, NETL, Pittsburg, PA, USA, 30th July, 2003.
3. J.F. Cooper, K. Berner, Presented in Fuel Cell Seminar, Direct Carbon Fuel Cell Workshop, Palm Springs, CA, USA, 14th November, 2005.
4. D. Cao, Y. Sun and G. Wang, J. “Direct carbon fuel cell: Fundamentals and recent developments,” Power Sources, 2007, Vol. 167, No. 2, pp. 250-257.
5. M. Steinberg, J. F. Cooper, N. Cherepy, “High Efficiency Direct Carbon and Hydrogen Fuel Cells for Fossil Fuel Power Generation,” Presented in American Institute of Chemical Engineers 2002 Spring Meeting, New Orleans, LA, March 10-14, 2002.
6. B. He, C. Chen, “Energy ecological efficiency of coal fired plant in China” Energy Conversion and Management, 2002, Vol. 43, No. 18, pp. 2553-2555.
7. Chen M, Wang C, Niu X, Zhao S, Tang J, Zhu B. “Carbon anode in direct carbon fuel cell.” Hydrogen Energy. 2010, Vol. 35, No. 7, pp. 2732-2736.
8. D.G. Vutetakis, D.R. Skidmore, H.J. Byker, J. “Electrochemical Oxidation of Molten Carbonate-Coal Slurries.” Electrochemical. Society, 1987, Vol. 134, No. 12, pp. 3027.

9. X. Li, Z.H. Zhu, R. De Marco, J. Bradley, A. Dicks, J. "Modification of Coal as a Fuel for the Direct Carbon Fuel Cell." *Phys. Chem. A*, 2009, Vol. 114, No. 11, pp. 3855-3862.
10. X. Li, Z. Zhu, J. Chen, R. De Marco, A. Dicks, J. Bradley, G. Lu, J. "Surface modification of carbon fuels for direct carbon fuel cells." *Power Sources*, 2009, Vol. 186, No. 1, pp. 1-9.
11. Lia Kouchachvili, Michio Ikuraa, "Performance of direct carbon fuel cell," *Hydrogen Energy*. 2011, Vol. 36, No. 16, pp. 10263-10268.
12. Dianxue Cao, Guiling Wang, Changqing Wang, Jing Wang, Tianhong Lu, "Enhancement of electro oxidation activity of activated carbon for direct carbon fuel cell." *Journal of hydrogen energy*. 2010, Vol. 35, No. 4, pp. 1778-1782.