

석탄 물성에 따른 직접탄소 연료전지의 전기화학 반응 특성 연구

안성율* · 엄성용* · 이영훈* · 문철연* · 성연모* · 최경민*† · 김덕줄*

* 부산대학교 기계공학부

A Study on the Effect of Coal Properties on the Electrochemical Reactions in the Direct Carbon Fuel Cell System

Seong Yool Ahn*, Seong Yong Eom*, Young Hoon Rhie*,
Cheor Eon Moon*, Yon Mo Sung*, Gyung Min Choi*† and Duck Jool Kim*

* Dep. of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l Univ.

(Received June 28, 2012 ; Revised August 14, 2012 ; Accepted August 14, 2012)

Key Words: Direct Carbon Fuel Cell(직접탄소 연료전지), Coal Types(석탄의 종류), Electrochemical Reaction(전기화학 반응), Fuel Property(연료의 특성)

초록: 본 논문에서는 석탄의 물리적·화학적 구조에 의한 직접탄소 연료전지 내부의 전기화학 반응 특성의 변화에 대하여 연구하였다. 석탄의 구조, 표면적 및 기공체적, 작용기의 분포 등을 분석하기 위하여 다양한 분석 기법(TGA, XRD, BET, XPS)을 사용하였다. 석탄 내부에 존재하는 탄소의 강력한 결정 구조는 연료의 비표면적 및 기공크기를 축소시켜 고 전류밀도 영역에서 급격한 포텐셜의 감소를 초래한다. 표면에 분포하는 작용기는 저전류 밀도 영역에서의 전기화학 반응에 영향을 미치며, 제한 전류밀도 및 최대 전력밀도는 전체 탄소의 양과 밀접한 상관관계를 가지고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 전해질의 물질전달 향상 및 작동온도에 의한 영향도 논하였다.

Abstract: Performance evaluation of a direct carbon fuel cell (DCFC) was conducted according to coals and a graphite particle. Several fuel properties such as thermal reactivity, textural structure, gas adsorption characteristic, and functional groups on the surface of fuels were investigated and their effects on electrochemistry were discussed. The strong carbon structure inside of fuels led the rapid potential decreasing in high current density region, because it caused small surface area and low pore volume. The functional groups on the surface were related to the low current density region. The maximum current density and power density of fuels were affected by the total carbon content in fuels. The effect of operating conditions such as stirring rate and operating temperature was investigated in this study.

- 기호설명 -

1. 서론

- λ : X-ray 파장
- θ_B : Bragg 각
- β : 반치폭
- d : 결정격자의 면 간격
- t : 결정입자의 크기
- A_{total} : 피크 전체 면적
- A_a : 비결정질 피크의 면적
- A_c : 결정질 피크의 면적

친환경, 고효율 발전 시스템인 직접탄소 연료 전지(Direct Carbon Fuel Cell, DCFC)는 탄소를 포함한 다양한 종류의 고체 연료를 발전의 원료로 사용할 수 있다는 장점이 있다.⁽¹⁾ 현재 가장 널리 사용되고 있는 탄소 고체연료는 석탄이라고 할 수 있으며, 석유 자원의 고갈과 신재생 대체에너지 기술의 안정화 사이에서 가장 안정적이고 효율적으로 사용 가능한 에너지원 중의 하나로 각광받고 있다. International Energy Agency(IEA)의 발표에 따르면, 석탄은 산업발전 이후 그 사용량이 꾸준히 증가하여 현재 전 세계 에너지 소비량

† Corresponding Author, E-mail: choigm@pusan.ac.kr
© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

의 25 % 가량을 차지하고 있으며 2030년경에는 28 %에 이를 것으로 예상하고 있다.⁽²⁾ 이러한 석탄의 사용량 증가는 석탄의 가격 상승을 초래하므로, 석탄 소비 산업 분야에서는 상대적으로 가격이 낮은 저등급탄등 다양한 등급의 석탄 활용 방안을 모색하고 있다.⁽³⁾

직접탄소 연료전지 또한 석탄의 종류에 따라 운전 조건이 동일함에도 불구하고 전기화학 반응이 영향을 받게 된다.^(4,5) 그럼으로 다양한 석탄의 종류에 따른 직접탄소 연료전지의 전기화학 반응 특성에 대한 연구가 요구되나, 현재 이에 대한 연구는 거의 수행되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 석탄의 종류 및 특성과 전기화학 반응간의 상관관계에 대하여 알아보았다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에서는 다양한 석탄의 종류에 따른 직접탄소 연료전지의 전기화학 반응 특성을 분석하기 위하여 기존의 연구를 참고하여⁽⁴⁻⁹⁾ 평가 시스템을 제작하였으며, 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응로에는 세 개의 은 전극을 사용하여 전기화학 반응의 특성을 측정하였다. 전류밀도와 전력밀도를 구하기 위한 산화극(Anode)의 유효 면적은 1.34 cm^2 으로 산술적으로 계산하였다. 산화극은 외경 4 mm의 알루미늄 관으로 보호되며 전기화학 반응의 결과를 측정하기 위하여 전기화학계측장비(Potential/Galvano stat, KST-P1, Physio Lab)로 연결된다.

환원극(Cathode)은 산화극과 같은 재질을 사용하였으며, 유효 면적은 1.0 cm^2 이 되도록 제작하였다. 환원극은 12 mm의 외부 알루미늄 관과 4 mm 내부 알루미늄 관의 이중 구조로 이루어져 공기와 이산화탄소가 공급 및 배출된다. 또한 산화극 및 전해질과의 연결 및 전류흐름을 위해 1.5 mm 크기의 홈을 가공하였다.

기준전극(Reference electrode)은 외부 알루미늄 관의 홈의 크기가 대략 0.5 mm 정도로 환원극에 비하여 상대적으로 작게 제작된 것을 제외하면 환원극과 유사하다. 반응로의 온도는 전기 히터로 조절되며, 반응영역의 온도를 측정하기 위하여 K-type의 열전대를 장착하였다. 장비의 중앙부에는 알루미늄 교반기(stirrer)가 장착되었으며, 외

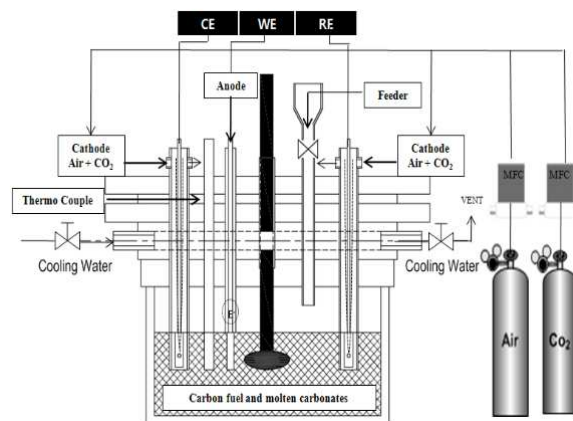


Fig. 1 Schematic diagram of the DCFC system

부 공기의 침입을 막기 위하여 모든 부품의 연결 부위는 실링처리 하였다.

2.2 연료 및 실험방법

본 연구에서는 석탄 종류가 직접탄소 연료전지의 전기화학 반응에 미치는 영향을 분석하기 위하여 역청탄 2종(Shenhua, Moolarben coal)과 아역청탄 2종(Adaro, Openblue coal), 그리고 아역청탄에 가깝지만 역청탄과 아역청탄 사이에 존재하는 탄 1종(Wira coal)을 포함하여 총 5종의 석탄을 선정하였다. 그리고 순수한 탄소 입자와의 반응성 차이를 확인하기 위하여 흑연 입자(Graphite particle)를 추가적으로 선정하였다. 각 연료들의 공업분석은 ASTM 방법에 따라 TGA 701 (LECO, USA) 장비를 사용하여 수행되었으며, 원소분석은 Elementar Analysen Systeme (KBSI Busan Center, Korea)에 의해 수행되었다. 각 연료의 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

전해질은 분말 상태의 탄산리튬과 탄산칼륨 혼합물을 사용하였다. 기존 연구에 의하면, 두 탄산염은 62 mol% 와 38 mol%의 혼합 상태에서 가장 낮은 온도에서 용융되어 같은 운전 온도에서 높은 성능을 보여준다.⁽¹⁰⁾ 그러므로 각 실험에는 215.6g의 탄산 리튬(Li_2CO_3)과 247.89g의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 혼합하여 총 463.49g의 전해질을 연료 46g과 미리 혼합하여 사용하였다. 실험 장비의 준비가 마무리된 후, 환원극과 기준전극으로 50 ml/min의 이산화탄소를 공급한다. 동시에 로 내부의 공기를 퍼징(purging)하기 위해 150 ml/min의 헬륨을 공급한다. 3 K/min의 승온 속도로 설정 온도까지 로를 서서히 가열한다. 반응로의 온도가

Table 1 The proximate and ultimate analysis of fuels

Fuel	Proximate analysis (wt.%)				Ultimate analysis (wt.%)				
	Moi.	VM	FC	Ash	C	H	O	N	S
Graphite particle	-	1.1	98.9	-	95.27	0.93	1.42	0.43	0.38
Shenhua	6.39	32.17	54.21	7.24	75.90	4.81	10.15	1.40	-
Moolarben	4.22	30.01	50.3	15.47	68.98	4.38	7.38	1.50	0.37
Wira	2.14	39.6	42.18	16.09	59.63	4.86	14.04	1.00	0.75
Adaro	14.23	40.95	42.01	2.82	71.20	5.27	18.93	1.28	0.03
Openblue	25.9	44.57	27.37	2.17	53.4	4.78	26.92	0.62	0.23

Moi.: moisture; VM: volatile matter; FC: fixed carbon

923 K에 이르고, 개회로전압(Open Circuit Voltage, OCV)가 0 V로 안정되면, 헬륨의 공급 유량을 70 ml/min로 줄이고 환원극과 기준전극에 공급되던 순수 이산화탄소를 산소:이산화탄소를 1:2의 비율로 공급한다. OCV가 일정하게 유지되면 Linear sweep voltammetry 방법으로 1 mV/s의 속도로 전류 및 포테셜 값을 획득한다.

2.3 연료특성 분석기법

2.3.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)

직접탄소 연료전지는 700 K 이상의 고온에서 작동하기 때문에, 연료로 사용되는 석탄은 열반응을 하게 된다. 그러므로 본 연구에서는 Q-50 (TA instrument, USA) 장비를 사용하여 열중량 분석 실험을 수행하였다. 모든 실험에서는 20 mg의 연료를 사용하였으며, 산화제는 100 ml/min의 속도로 공급하였고 상온에서 303 K 까지 가열한 후 5분 동안 등온 상태를 유지하였다. 그리고 10 K/min 의 승온 속도로 1173 K까지 가열하면서 열 반응 실험을 수행하였다.

2.3.2 Gas adsorption (BET) 특성

연료의 구조에 의한 표면적 및 기공의 크기를 측정하기 위하여 Brunauer Emmett Teller (BET) 방정식을 이용한 기체흡착장치의 일종인 ASAP 2020(Micromeritics Co., USA)를 사용하여 입자의 표면적, 기공체적을 구체적인 수치로 확인하였다. 비표면적을 측정하기 위해 흡착제로는 질소가스를 사용하였으며, 온도는 77.15 K 로 일정하게 유지하였다. P/Po = 0.05 ~ 0.95의 범위에서 흡착실험을 수행하였고, 0.95 ~ 0.1의 범위에서 탈착실험

을 수행하여 0.05 에서 0.2 사이의 값을 BET흡착 등온식을 이용하여 비표면적을 측정하였다.

2.3.3 X-Ray Diffraction(XRD)

연료의 물리적 구조를 분석하기 위하여 X'pert PRO MRD (Philips, Netherlands)를 사용한 X-Ray 회절 분석기법 (X-Ray Diffraction; XRD)을 수행하였다. 본 실험에서는 Cu-K α radiation (0.154 nm) X-ray를 사용하여 10° 에서 90° 사이의 2θ 값에 대한 결과를 획득하였다. X-ray 산란 결과로부터 Bragg 식 (1)과 Scherrer 식 (2)을 사용하여 결정 입자의 크기를 결정하였다.⁽¹¹⁾

$$\lambda = 2d \sin \theta \tag{1}$$

$$t = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_B} \tag{2}$$

위의 식에서 λ는 X-ray의 파장, θ는 X-ray의 격자면에 대한 회절각, θ_B는 Bragg 각, β는 반치폭(FWHM, Full Width at Half Maximum), d는 결정격자의 면 간격, t는 결정입자의 크기를 나타낸다.

2.3.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)

연료 표면에 존재하는 작용기의 분포를 확인하기 위하여 Theta Probe AR-XPS System (Thermo Fisher Scientific, U.K) 장비를 사용하여 ESCALAB250 XPS system을 구축하였으며, 표면 작용기 성분 분석을 수행하였다. XPS 분석을 위하여 15 kV 와 150 W의 전원을 이용한 단색의 Al K α (hv=1486.6eV) 선을 조사하였다. Spot size는 400 μm로 설정되었다. Pass energy는 50 eV로 일정하게 유지하였으며, 데이터는 0.1 eV 단위로 획득하였다.

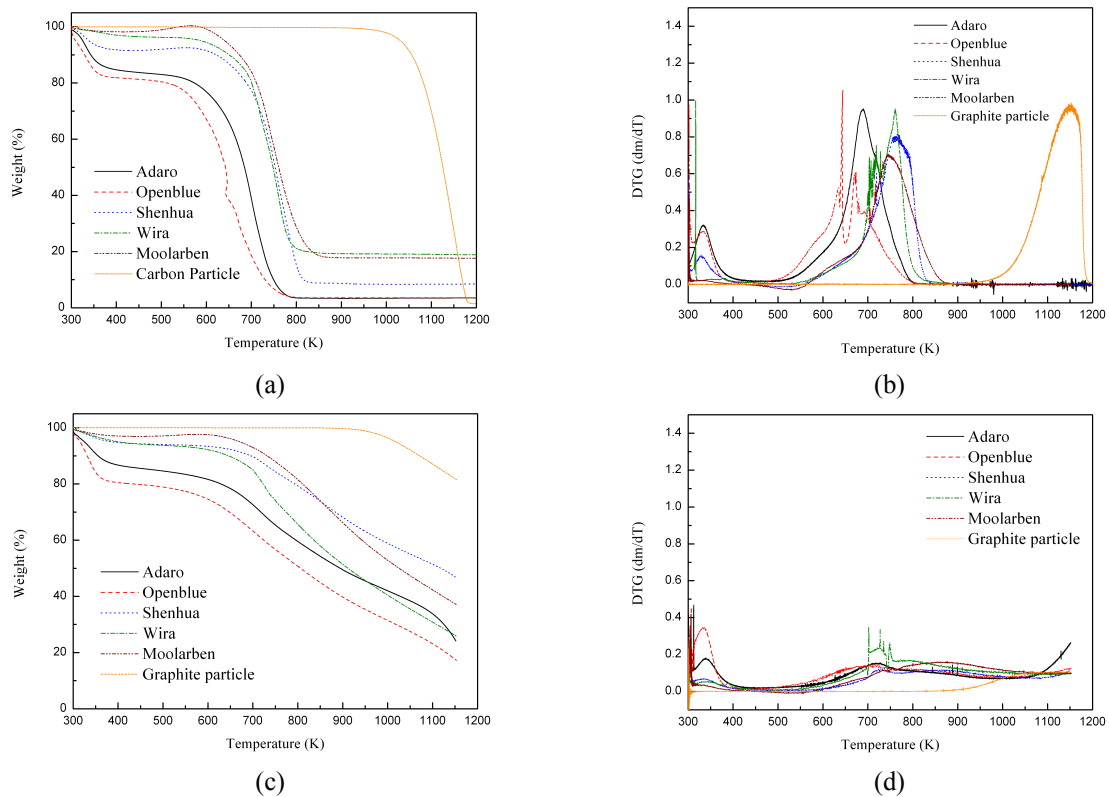


Fig. 2 TGA profiles and DTG profiles of fuels under air (a), (b) and carbon dioxide (c), (d)

3. 결과

3.1 연료의 특성분석

3.1.1 열역학적 반응 특성

석탄의 열 반응 특성을 TGA 실험을 통하여 분석하였다. 직접탄소 연료전지에서 생성되는 배기 가스는 대부분이 이산화탄소이기 때문에 공기분위기와 이산화탄소 분위기에서의 실험을 함께 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 공기 분위기 실험에서 알 수 있듯이 흑연 입자의 경우 다른 석탄들과는 달리 수분 및 휘발분을 거의 포함하지 않고 있으며, 1000 K 이상의 온도에서 탄소 반응만이 존재한다. Adaro 탄과 Openblue 탄은 높은 수분함량으로 인하여 400 K 이하의 탈습 영역에서 무게 감소량이 크게 나타난다. 500 K 이상의 휘발분 반응 영역에서도 Adaro 탄과 Openblue 탄이 상대적으로 낮은 온도에서 반응을 시작하며 연소종료 온도 또한 낮게 형성된다. Shenhua, Moolarben, Wira 탄의 char 반응 영역의 온도와 반응 속도는 유사하게 형성되었다.

연료의 가스화 반응 특성을 분석하기 위하여 이산화탄소 분위기에서의 각 연료들의 반응성을 Fig. 2(c)와 (d)에 나타내었다. 석탄의 반응속도는 공기 분위기에 비하여 매우 낮은 것을 확인 할 수 있었다. 다만, 대부분의 석탄들의 반응속도가 유사한 반면, Wira 탄의 경우 700 K 부근에서 상대적으로 높은 반응성을 보였다. 이러한 반응성은 전기화학 반응성 역시 향상시킬 것으로 기대된다. 모든 탄들이 1000 K 이상의 고온에서도 일정량 이상의 탄소를 포함하고 있으며, 직접탄소 연료전지에의 적용 가능성을 확인 할 수 있었다.

3.1.2 연료의 구조적 특성분석

모든 연료의 비표면적 및 기공체적, 기공크기를 분석하기 위하여 질소 가스를 이용한 가스 흡착 실험을 수행하고 그 결과 값을 Table 2에 나타내었다. 직접탄소 연료전지의 작동 온도가 석탄의 탈휘발 과정이 발생하는 온도 이상의 고온이므로 원탄의 경우와 char 상태에서의 결과값을 함께 측정하였다. Char 제작을 위해서 연료를 상온에서 1173 K까지 질소분위기에서 3 K/min으로

Table 2 Gas adsorption characteristics of fuels

Sample	S _{BET}	V _{total}	D _{pore}
Graphite particle	1.3578	0.002993	176.03
Shenhua	6.1183	0.005088	80.152
Moolarben	3.3377	0.005460	11.4908
Wira	0.4526	0.001017	17.6469
Adaro	0.7968	0.002409	159.327
Open blue	0.3227	0.001260	21.7568
Shenhua Char	162.9957	0.086632	37.281
Moolarben Char	48.4030	0.019906	30.9264
Wira Char	15.8751	0.007398	11.3158
Adaro Char	212.2973	0.118518	42.899
Open blue Char	280.4394	0.133381	2.7169

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

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

D_{pore} : mean diameter of pores calculated by BJH adsorption test (Å)

가열하였다.

Table 2에서 확인할 수 있듯이, 역청탄인 Shenhua 탄과 Moolarben 탄의 표면적과 기공 체적이 아역청탄보다 크게 나타났다. 반면 char 상태의 연료에서는 탈휘발 과정이 진행되는 동안 배출 가스에 의해 미세 기공이 생성되므로, 탈휘발 성분이 상대적으로 많은 아역청탄(Adaro 탄과 Openblue 탄)의 표면적 및 기공체적이 크게 증가하였다. Moolarben 탄의 경우 휘발분의 양이 가장 적고 XRD 결과에서 확인할 수 있듯이 강력한 탄소 구조로 인하여 다른 연료에 비하여 char 상태에서 표면적과 체적이 크게 증가하지 않았다. Wira 탄의 경우, 휘발분의 양은 Adaro 탄과 유사하지만 독특한 형상으로 인하여 표면적과 기공체적이 가장 작았다. 이러한 연료의 특성은 전해질과의 접촉 가능성과 관계가 있으며, 연료전지 성능과 매우 관계가 높은 젖음성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다.

연료의 구조를 분석하기 위하여 XRD 분석을

Table 3 Textural characteristics of fuels

Coal	2θ(°)	t(nm)	d(nm)	RC*(%)
Graphite particle	26.441	26.465	0.337	91.788
Shenhua	26.638	47.317	0.334	23.976
Moolarben	26.599	44.835	0.335	73.745
Wira	26.599	58.705	0.335	23.262
Adaro	26.559	33.997	0.335	3.812
Openblue	26.540	62.762	0.335	6.313

RC* : relative crystallinity

수행하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 각 연료는 2θ = 26.5° 에서 피크 값을 가지며 이 결과 값으로부터 모든 연료의 구조는 흑연(graphite)[002]임을 알 수 있다. 흑연 입자는 석탄에 비해 작은 크기의 결정 입자를 가지고 있으며, 대부분 결정 구조로 이루어져 있다. 결정립의 크기는 Adaro가 매우 작은 편이었으며, Shenhua 탄과 Moolarben, Wira 탄 순으로 커졌으며, Openblue 탄이 가장 큰 결정립을 구성하고 있는 것을 확인하였다.

XRD pattern으로부터 아래의 식 (3)을 사용하여 결정화도를 구할 수 있다.⁽¹²⁾

$$Relative\ crystallinity = \frac{A_{total} - A_a}{A_{total}} \times 100 \quad (3)$$

2θ = 26.5°에서의 피크 값의 넓이는 결정질 피크(A_c)를 의미하고 그 외의 피크들의 넓이는 비결정질(A_a)의 넓이를 의미한다. 결정화도는 Shenhua 탄과 Wira 탄이 23 % 정도로 비슷한 값을 보였으며, 아역청탄인 Adaro 탄 및 Openblue 탄은 매우 낮은 결정화도를 보여 전기화학 반응 시 비결정질 구조의 탄소 성분이 쉽게 반응할 수 있게 된다고 할 수 있다. 반면, Moolarben 탄의 경우 다른 탄과는 달리 결정화도가 매우 높은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 특성으로 인하여 전기화학 반응 시 낮은 성능이 예상된다. 이는 대부분 탄소로 이루어져 있지만, 결정화도가 매우 높은 흑연 입자를 통하여 확인할 수 있을 것이다.

Table 4 Functional groups on the surface of fuels

Coal	C1s (at.%)	O1s (at.%)	Si+Al (at.%)	O/C (%)	(Si+Al)/C (%)
Shen-hua	64.83	25.71	7.89	39.66	12.17
Mool-arben	69.71	19.87	8.15	28.5	11.69
Wira	68.34	22.16	7.7	32.43	11.27
Adaro	71.76	22.64	5.61	31.55	7.82
Open-blue	76.34	19.65	3.19	25.74	4.18

3.1.3 표면 작용기 분포 분석

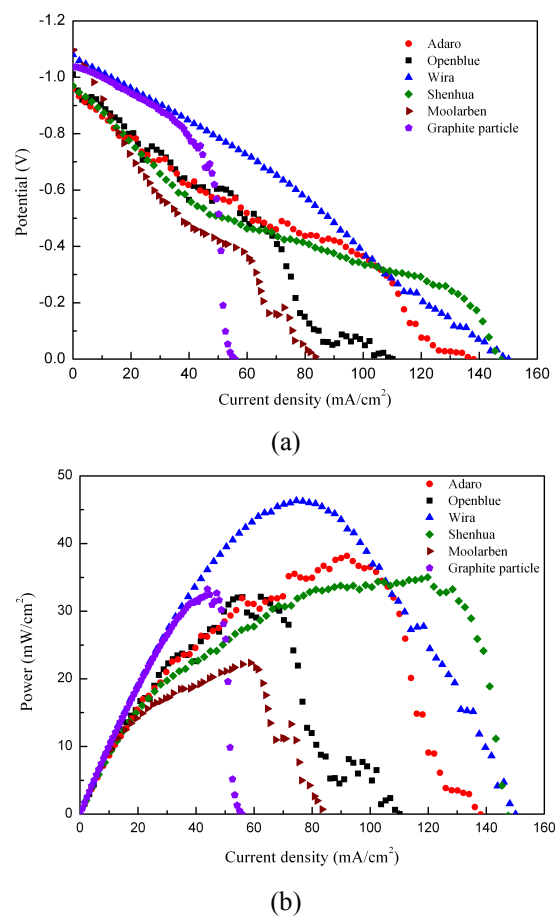
XPS 실험을 통하여 연료 표면의 작용기 성분을 분석하였으며 그 결과를 Table 4에 정리하였다. 표면 작용기의 분포는 기존 원소분석의 결과와는 다르게 나타났다. 모든 석탄은 공통적으로 C, O, N, Si, Al를 포함하고 있었으며, Wira에서 소량의 Fe 작용기가 검출되었다. Fe 작용기는 전기화학 반응시 촉매로 작용하는 성분이므로 Wira 탄의 반응을 촉진시킬 것으로 예상된다.⁽⁵⁾

석탄 중에서는 Openblue 탄이 가장 많은 C 1s 함유량을 보였으며, Shenhua 탄은 가장 적은 함유량을 보였다. 이는 기존 원소분석 결과와는 반대의 결과이다. 표면 작용기 중에서 O 1s의 함량은 Shenhua 탄이 가장 많았으며, Openblue 탄이 가장 적게 나타났다. 기존 연구에 의하면 연료 표면 작용기의 O/C 비율은 성능에 영향을 미치며^(5,7,8), 실험에 사용된 석탄은 Shenhua > Wira > Adaro > Moolarben > Openblue 탄 순으로 나타난다. 그리고 직접탄소 연료전지 내부의 전기화학 반응에 부촉매 역할을 하는 Si와 Al 작용기⁽⁵⁾ 또한 Shenhua 탄이 가장 많았으며 Openblue 탄에 가장 적게 함유되어 있는 것을 확인 할 수 있었다.

3.2 전기화학 반응특성

3.2.1 석탄 종류에 따른 전기화학 반응

각 연료들의 전기화학 반응 특성을 분석하기 위하여 각 석탄들을 직접탄소 연료전지 시스템에 적용하여 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3

**Fig. 3** (a) i-V curves and (b) i-P curves of fuels under 973 K without stirring

에 나타내었다. Fig. 3 (a)는 석탄의 종류에 따른 i-V 곡선을 나타낸다. 흑연 입자는 석탄들과는 다른 형태의 전기화학 반응 곡선을 보여준다. 흑연 입자는 저 전류밀도 영역인 활성화 부분에서 다른 탄들에 비하여 높은 포텐셜을 유지하다 전류밀도 50 mA/cm² 부근에서 포텐셜이 급격하게 하락하는 경향이 나타난다. 이러한 현상은 흑연 입자들이 대부분 결정질로 구성되어 있으므로 활성화시키는데 많은 에너지를 필요로 하고 상대적으로 비표면적과 기공체적이 적어 젖음성이 좋지 않기 때문이다. 이러한 현상은 Moolarben 탄을 통해서도 확인 할 수 있다.

앞선 연료 분석결과를 살펴보면, Moolarben 탄은 Adaro 탄과 Openblue 탄 보다 원탄 상태에서는 표면적과 기공체적이 크지만, char 상태에서는 굉장히 작다. 이러한 연료의 물리적 특성으로 인하여 연료와 전해질간의 반응 면적을 줄여 고 전류밀도 영역에서의 반응성이 저하된다. XRD 결

Table 5 Maximum current density and power density of fuels

Fuel	Maximum Current density (mA/cm ²)	Maximum Power density	
		Current density (mA/cm ²)	(mW/cm ²)
Graphite particle	55.79	43.91	33.25
Shenhua	147.6	119.8	35.02
Moolarben	83.41	58.75	22.38
Wira	150.14	74.6	46.35
Adaro	138.12	92.04	38.17
Open-blue	110.16	62.34	32.13

과에서 Moolarben 탄의 결정립 크기는 다른 두 아역청탄의 중간 정도의 크기를 보여주지만, 결정화도는 모든 석탄 중에서 가장 높게 나타났다. 이는 연료의 구조가 매우 단단하여 반응의 활성화에 많은 에너지를 요하게 된다는 것을 의미한다. XPS 분석에서 Moolarben 탄 표면의 탄소 작용기의 함량은 다른 두 아역청탄에 비하여 약간 낮지만, O/C 비율은 두 연료의 중간 값을 보여줌으로 큰 영향은 없다고 할 수 있다. 그러므로 Moolarben 탄은 낮은 젖음성과 높은 결정화도로 인하여 고 전류밀도 영역에서 급격한 포텐셜 감소 현상을 보이게 된다. 결국, Moolarben 탄은 Adaro 탄이나 Openblue 탄보다 상대적으로 높은 탄소 함량에도 불구하고 낮은 전류밀도 영역에서 전기화학 반응이 종료된다.

Wira 탄의 경우, 모든 연료 중에서 가장 좋은 성능을 보여준다. 연료의 분석 결과를 살펴보면, Wira 탄은 5 종류의 석탄 중에서 중간 정도의 탄소 함량을 보여주고 있으며, 표면적 및 기공 체적은 원탄의 경우와 char 상태 모두 가장 작은 값을 보여주었다. XRD 분석에 의하면, Wira 탄 결정립 크기는 큰 편이며 결정화도는 중간 정도이다. XPS 기법을 통하여 표면 작용기의 함량을 분석한 결과에 의하면, Wira 탄의 O/C 비율은 Shenhua 탄 다음으로 높은 것으로 나타났으며 소량의 Fe 작용기를 함유하고 있다. 연료전지 실험 결과, Wira 탄이 가장 좋은 성능을 보여주는 이

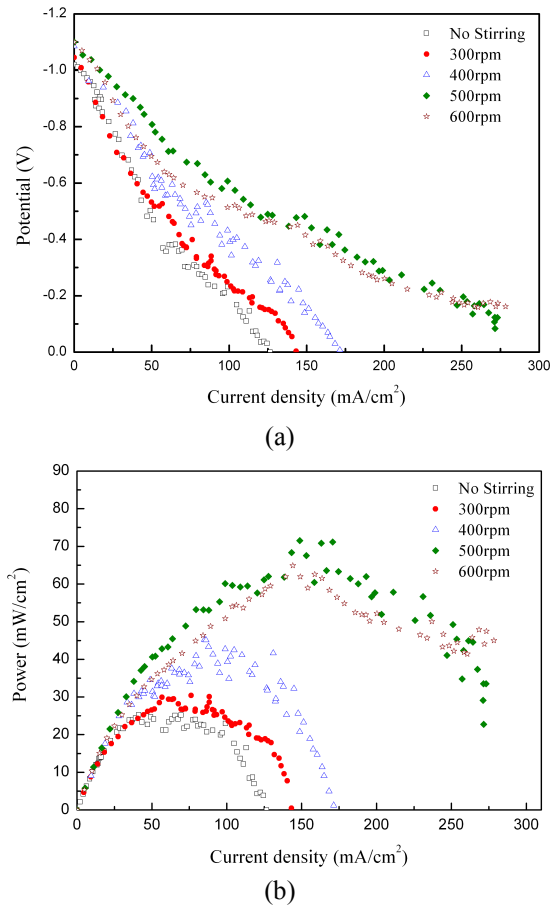


Fig. 4 Effect of stirring rate on electrochemical reactions. (a) i-V curves and (b) i-P curves of Shenhua coal under 973 K

유는 높은 O/C 비율과 표면에 존재하는 금속 계열의 작용기들이 촉매 역할을 하기 때문이라고 할 수 있다. 또한, 표면적과 기공체적이 적어 젖음성이 떨어지기 때문에, 고 전류밀도 영역에서 Shenhua 탄보다 낮은 포텐셜 레벨을 보여준다.

흑연 입자와 Wira 탄을 제외한 나머지 탄들의 전기화학 반응은 모두 비슷한 유형의 곡선을 보이며, 이러한 전기화학 반응 곡선은 크게 세 영역으로 구분 할 수 있다. OCV부터 -0.65 V까지는 활성화 분극(Activation polarization)이 지배적인 영향을 미친다. 그 이후 좀 더 완만한 기울기를 보이며 감소하는 영역은 시스템 내부 저항에 의한 포텐셜 감소(Ohmic polarization)가 발생하는 영역이다. 마지막으로 고전류밀도 영역에서 포텐셜이 급격하게 감소하는데, 이는 농도분극(Concentration polarization)에 의한 결과이다.^(13,14)

Shenhua, Adaro, Openblue 탄은 비슷한 형태의 전기화학 반응 곡선을 보여주고 있다. 저 전류밀

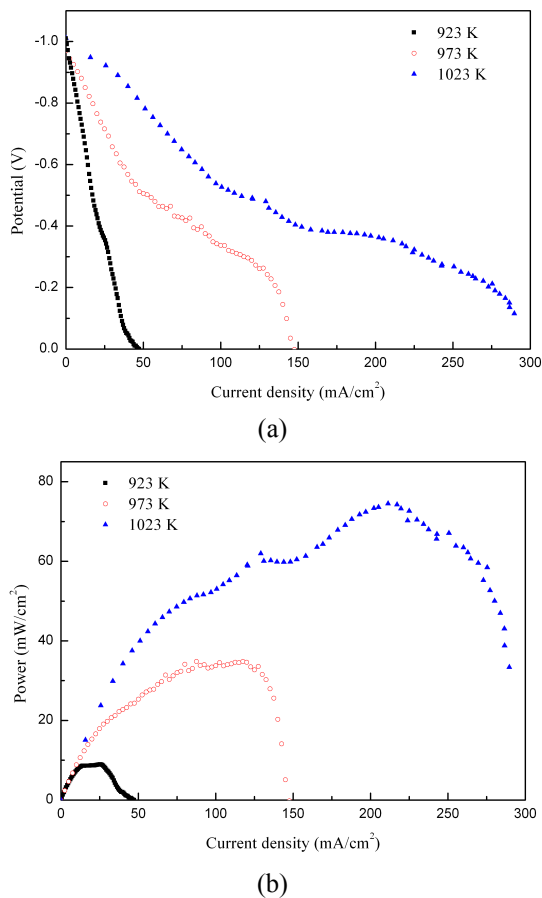


Fig. 5 Effect of temperature on electrochemical reactions. (a) i-V curves and (b) i-P curves of Shenhua coal without stirring

도 영역에서는 세 탄 모두 유사한 포텐셜 레벨을 보여주고 있지만, Openblue > Adaro > Shenhua 탄의 순으로 약간의 차이가 존재한다. 이러한 결과는 Openblue 탄이 탄소의 함량은 가장 적음에도 불구하고, 표면적과 기공체적이 가장 크고 다수의 비결정질 조직으로 인하여 반응 속도가 활발해 지기 때문일 것이라고 예상된다. 활성화 분극 영역을 지나 전류밀도가 증가함에 따라 포텐셜 레벨을 유지할 수 있는 영역에서 차이가 발생하게 되는데, 이러한 차이는 연료에 포함된 탄소의 양과 표면에 존재하는 O/C의 비율에 따라 Shenhua 탄이 가장 높은 전류밀도 영역까지 포텐셜 레벨을 유지하고, Adaro > Openblue 탄 순서로 높은 전류밀도 영역까지 반응이 진행된다.

Fig. 3 (b)에는 각 연료들의 전류밀도에 따른 전력밀도의 값을 나타내었다. 전력밀도는 기존 i-V 곡선에서 포텐셜 값과 그 지점에 상응하는 전력밀도 값의 산술적 곱으로 표현하였다. 실험

결과 Wira 탄이 가장 높은 최대전력밀도를 나타내었다. Adaro 와 Shenhua 탄이 Wira 탄보다는 낮지만, 서로 비슷한 값을 보여주었으며 흑연 입자와 Openblue 탄의 값도 서로 유사하다. Moolarben 탄은 상대적으로 매우 낮은 최대전력밀도 값을 나타내었다. 각 연료들의 최대전류밀도, 최대전력밀도 및 이에 상응하는 전류밀도를 Table 5에 정리하였다. 앞서 언급한 경향들을 정량적으로 확인 가능하다.

3.2.2 스테어링의 영향

973 K의 온도에서 스테어링 속도 변화에 따른 Shenhua 탄의 전기화학 성능 곡선 및 전력밀도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 스테어링 효과에 의하여 전해질의 물질전달이 향상됨에 따라 전기화학 반응은 조금씩 향상되며, 500 rpm 까지 향상되는 것을 확인할 수 있다. 600 rpm 에서는 오히려 성능이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 빠른 스테어링은 전해질의 splashing 효과를 유발해 성능이 저하되는 역효과를 유발하기 때문이다.⁽⁵⁾

내부 물질전달의 향상으로 인하여 최대전력밀도 역시 상승하게 된다. 스테어링 하였을 경우, 기존에 비하여 최대전력밀도가 3 배가량 높아진다.

3.2.3 작동온도의 영향

Fig. 5에는 온도 변화에 따른 Shenhua 탄의 전기화학 반응 변화를 나타내었다. 분위기 온도가 상승함에 따라 모든 전류밀도 영역에서 성능이 향상되었음을 확인할 수 있다. 저 전류밀도 영역에서는 모든 연료들이 쉽게 활성화되어 반응에 참여하게 되며, 온도가 상승함에 따라 이온의 전도도 또한 상승하여 시스템 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 최대전력밀도 또한 높아지게 되는데, 1023 K에서의 값은 923 K에 비해 7 ~ 8 배 정도 상승하게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 종류의 석탄과 흑연 입자를 사용하여 연료의 물리적·화학적 특성과 전기화학 반응 특성의 연관성에 대하여 논의하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 연료의 구조는 직접탄소 연료전지의 반응에 영향을 미치며, 흑연입자 혹은 Moolarben 탄의 경

우 높은 결정화도가 고 전류밀도에서 급격한 포텐셜 감소를 초래하였다.

(2) 석탄의 최대 전류밀도는 고전류 밀도 영역에서 반응 가능한 탄소의 양에 많은 영향을 받았다. 이는 유사한 전기화학 곡선을 보이는 Shenhua, Adaro, Openblue 탄에서 확인 가능하였으며, 최대 전력 밀도 또한 이러한 특성에 의하여 동일한 경향을 보였다.

(3) 직접탄소 연료전지는 스테어링을 통하여 전해질의 물질전달을 개선할 경우, 500 rpm 까지 성능이 향상되었으며, 최대 전력밀도는 25 mW/cm² 에서 71 mW/cm² 까지 3 배 정도 증가하였다.

(4) 작동 온도가 상승할 경우 전기화학 반응은 전 영역에서 성능이 개선되며, 최대 전력밀도는 9 mW/cm² 에서 74 mW/cm² 까지 8배 이상 상승하였다.

후 기

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

참고문헌

(1) Giddey, S., Badwal, S. P. S., Kulkarni, A. and Munnings, C., 2012, "A Comprehensive Review of Direct Carbon Fuel Cell Technology," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 38, pp. 360~399.

(2) Agency, I. E., 2007, "World Energy Outlook 2007 China and India Insights," *IEA*, Paris, p. 663.

(3) Kim, T. S. and Park, S. K., 2009, "Integrated Power Generation Systems Based on High Temperature Fuel Cells - A Review of Research and Development Status," *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 33, Issue 5, pp. 299~310.

(4) Ko, T. W., Ahn, S. Y., Choi, G. M. and Kim, D. J., 2011, "Study on the Effect of Physical Properties of Fuels on the Anode Reaction in a DCFC System," *Journal of Energy Engineering*, Vol. 20, No. 4, pp. 309~317.

(5) Li, X. Zhu, Z., De Marco, R., Bradley, J. and Dicks, A., 2010, "Evaluation of Raw Coals as Fuels for Direct Carbon Fuel Cells," *Journal of*

Power Source, Vol. 195, pp. 4051~4058.

(6) Li, X., Zhu, Z., De Marco, R., Bradley, J. and Dicks, A., 2009, "Carbon Nanofibers Synthesized by Catalytic Decomposition of Methane and Their Electrochemical Performance in a Direct Carbon Fuel Cell," *Energy & Fuels*, Vol. 23, pp. 3721~3731.

(7) Li, X., Zhu, Z., De Marco, R., Dicks, A., Bradley, J., Liu, S. and Lu, G. Q., 2008, "Factors that Determine the Performance of Carbon Fuels in the Direct Carbon Fuel Cell," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, pp. 9670~9677.

(8) Li, X., Zhu, Z., Chen, J., De Marco, R., Dicks, A., Bradley, J. and Lu, G., 2009, "Surface Modification of Carbon Fuels for Direct Carbon Fuel Cells," *Journal of Power Source*, Vol. 186, pp. 1~9.

(9) Vutetakis, D. G., Skidmore, D. R. and Byker, H. J., 1987, "Electrochemical Oxidation of Molten Carbonate Coal Slurries," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 34, pp. 3027~3035.

(10) Fauth, D. J., Hoffman, J. S., R. Reasbeck, P. and Pennline, H. W., 2004, "CO₂ Scrubbing with Novel Lithium Zirconate Sorbents," *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, Vol. 49, No. 1, p. 311.

(11) Cullity, B. D. and Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, 3rd, pp. 95~170.

(12) Hautojärvi, P., Lehmusoksa, I., Jauho, P., Komppa, V. and Pajanne, E., 1974, "Positron as a Probe for the Degree of Crystallization in Glass," *Solid State Communications*, Vol. 15, pp. 1859~1861.

(13) Elleuch, A., Boussetta, A. and Halouani, K., 2012, "Analytical Modeling of Electrochemical Mechanisms in CO₂ and CO/CO₂ Producing Direct Carbon Fuel Cell," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 668, pp. 99~106.

(14) Li, H., Liu, Q. and Li, Y., 2010, "A Carbon in Molten Carbonate Anode Model for a Direct Carbon Fuel Cell," *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 1958~1965.