

석탄 열분해 생성물이 직접탄소연료전지에서 애노드 반응에 미치는 영향에 대한 연구

이영훈¹ · 엄성용¹ · 안성율² · 최경민^{3†} · 김덕줄³

¹부산대학교 기계공학과 대학원, ²일본 전력중앙연구소, ³부산대학교 기계공학부

A Study on Effect of Thermal Decomposition Products of Coal on Anodic Reactions in Direct Carbon Fuel Cell

YOUNG HOON RHIE¹, SEONG YONG EOM¹, SEONG YOOL AHN²,
GYUNG MIN CHOI^{3†}, DUCK JOOL KIM³

¹Grad. School of Pusan National Univ., San 300, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan, 609-735 Korea

²CRIEPI, 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa-ken, 240-0196 Japan

³School of Mechanical Engineering, Pusan National Univ., San 300, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu,
Busan, 609-735 Korea

Abstract >> Effect of inherent volatile matters in fuels on electrochemical reactions of anode was investigated for a single direct carbon fuel cell (DCFC). Raw coals used as power source in the DCFC release light gases into the atmosphere under the operating temperature of DCFC (700°C) by thermal decomposition and only char remained. These exhausted gases change the gas composition around anode and affect the electrochemical oxidation reaction of system. To investigate the effect of produced gases, comparative study was conducted between Indonesian sub-bituminous coal and its char obtained through thermal treatment, carbonizing. Maximum power density of raw coal (52mW/cm²) was appeared higher than that of char (37mW/cm²) because the gases produced from the raw coal during thermal decomposition gave additional positive results to electrochemical reaction of the system. The produced gases from coals were analyzed using TGA and FT-IR. The influence of volatile matters on anodic electrolyte-electrode interface was observed by the equivalent circuit induced from fitting of impedance spectroscopy data.

Key words : Direct carbon fuel cell(직접탄소연료전지), Molten carbonate(용융탄산염), Coal(석탄), Volatile matters(휘발분), Electrochemical impedance spectroscopy(전기화학 임피던스 분석법)

Nomenclature

R : resistance, Ω

C_{dl} : double-layer capacitance, μF

Q : Constant Phase Element(CPE) $Y_0, S \cdot sec^n$

n : power of CPE, (0<n<1)

ϵ : dielectric constant

A : effective surface area, cm^2

Subscripts

s : solution

dl : electric double-layer

ct : charge transfer

[†] Corresponding author : choigm@pusan.ac.kr

[접수일 : 2013.8.14 수정일 : 2013.10.24 게재확정일 : 2013.10.31]

Copyright © 2013 KHNES

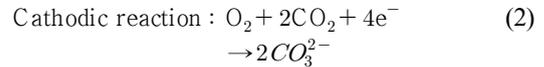
1. 서 론

직접탄소 연료전지(direct carbon fuel cell, DCFC)는 19세기 중반에 개발된 연료전지의 한 형태로서^{1,2)}, 기존 연료전지와는 다르게 고체상의 탄소를 연료로 이용해 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환하는 시스템이다^{3,4)}. DCFC의 가장 큰 장점 중의 하나는 탄소를 함유한 어떤 고체연료라도 에너지원으로 이용 가능하다는 것이다. 대표적인 탄소 연료인 석탄은 물론 코크스, 바이오매스나 폐기물 연료를 포함한 다양한 연료를 활용할 수 있다⁵⁻⁷⁾. 이러한 고체연료는 기체연료보다 운반과 저장 또한 용이하다. DCFC의 이론 열효율은 100%에 달하며⁸⁾, 수소 이용 연료전지의 개질과 같은 과정이 불필요해 연료를 직접 투입할 수 있다는 것 또한 큰 장점이다.

DCFC의 연료로 가장 널리 연구되고 있는 석탄은, 화학적·물리적으로 복잡한 물질로서, 탄소뿐만 아니라 300°C 이상의 온도에서 연료 입자 외부로 배출되는 휘발성 물질, 고온에서 쉽게 반응하지 않는 회분 등을 함께 함유하고 있다. 회분을 구성하는 Al₂O₃와 SiO₂ 등은 부촉매로서 DCFC 애노드 반응에 부정적인 영향을 주며, CaO, MgO, Fe₂O₃ 등의 성분은 정촉매의 역할을 한다는 것이 보고된 바 있으며⁹⁾, 고온에서 배출된 일산화탄소 등의 가스는 탄소의 전기화학 반응에 영향을 준다고 알려져 있으나^{10,11)} 명확히 규명되지 않았다.

본 연구에서는 용융탄산염을 전해질로 이용한 직접탄소 연료전지에서 석탄과 미리 탄화시켜 휘발분을 제거한 좌의 비교를 통해 석탄의 휘발분이 DCFC

내부에서 애노드의 전기화학 반응에 미치는 영향에 대해 분석하였다. 본 시스템에서 애노드와 캐소드 화학 반응식은 식 (1), 식 (2)과 같으며, 총괄 반응식은 식 (3)과 같다⁸⁾.



2. 실험 장치 및 방법

2.1 연료의 선정과 특성 분석

본 연구에서는 인도네시아산 아역청탄을 사용하였으며, 대조군으로 석탄 원탄을 아르곤(Ar) 분위기에서 5°C/min 으로 700°C까지 가열해 휘발분을 제거한 좌를 이용하였다.

각 연료의 공업분석은 ASTM에 따라 TGA 701 (LECO, USA) 장비를 이용해 수행되었으며, 원소분석은 Elementar Analysen Systeme(KBSI Busan Center, Korea)을 이용해 수행되었다. 각 연료의 공업분석과 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 공업분석 결과에서 좌의 휘발분이 원탄에 비해 많이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 원소분석 결과에서도 탄소를 제외한 수소와 산소 등이 많이 줄어든 것을 확인할 수 있는데, 두 성분의 대부분은 휘발분에 속

Table 1 The proximate and ultimate analysis of fuels

Fuel	Proximate analysis (wt.%, dry)			Ultimate analysis (wt.%)				
	VM	FC	Ash	C	H	O	N	S
Raw coal	52.37	44.84	2.78	53.4	4.78	26.92	0.62	0.23
Char	10.18	83.17	6.65	88.74	0.87	0.53	1.7	0.31

VM: volatile matter, FC: fixed carbon

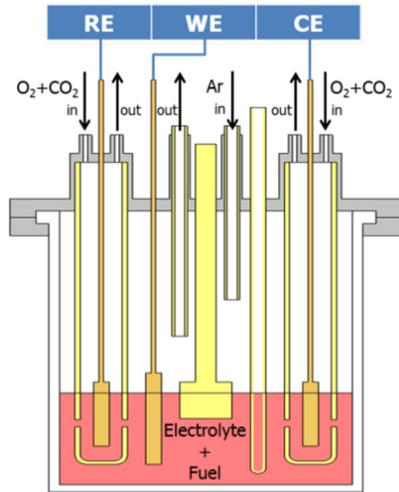


Fig. 1 A schematic diagram of the DCFC experimental apparatus

한다는 사실을 확인 할 수 있었다. 최악의 경우, 대부분 탄소로 구성되어 있기 때문에 DCFC 내부의 전기화학 반응에서 주로 탄소 반응의 결과를 보여 줄 것이라 기대되며, 휘발성분의 영향을 확인 할 수 있는 대조군으로서 적합하다고 할 수 있다.

2.1.1 열반응 특성

현재 연구되고 있는 직접탄소 연료전지의 작동온도는 700°C 이상으로^{3,4)}, 연료는 주위의 열에 의한 반응을 시작한다. 이러한 연료의 열 반응 특성을 분석하기 위해 열중량 분석장비인 Q-50 (TA Instrument, USA)을 이용해 열중량분석(thermogravimetry)을 수행하였다. 각 실험에 이용된 시료의 양은 20mg씩이며, 100cc/min의 아르곤 분위기에서 상온부터 700°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하며 무게변화를 계속하였다.

2.1.2 배출 가스 분석

연료의 열반응시 배출되는 가스의 분석을 위해 열중량분석기에 직렬 연결된 FT-IR Nicolet 380 (Thermo Scientific, USA)을 이용해 메탄가스와 일산화탄소, 이산화탄소 가스를 실시간으로 측정하였다.

2.2 직접탄소 연료전지 시스템 구성 및 실험 방법

직접탄소 연료전지의 성능 및 전기화학 반응 특성을 분석하기 위해 기존 연구^{5-7,9)}를 바탕으로 구성된 연료전지 시스템을 Fig. 1에 간략히 나타내었다. 겉보기 표면적 1.34cm^2 인 애노드, 겉보기 표면적 1.0cm^2 인 캐소드와 레퍼런스 전극은 모두 얇은 판형의 금(Au)으로 제작되었으며, 각 전극의 신호를 계속하기 위해 VersaSTAT3 (Princeton Applied Research, USA)가 이용되었다. 모든 측정은 상온에서 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 가열되어 700°C 의 작동온도에서 수행되었다. 전해질로는 탄산리튬(Li_2CO_3)과 탄산칼륨(K_2CO_3)을 몰 비율 62:38로 혼합하여 사용하였다¹²⁾. 애노드는 연료와 전해질의 혼합물에 직접 접촉하여 전기화학 반응에서 생성된 전자를 받아들이며, 연료와 산소의 접촉에 의한 연소 방지를 위해 아르곤 가스를 200cc/min 공급하였다. 캐소드와 레퍼런스 전극에는 알루미늄아 덮개를 장착해 연료와의 접촉을 차단하였으며, 애노드에 산소 유입을 차단하기 위하여 작동온도 이전까지는 이산화탄소 가스를 각각 50cc/min 공급하고, 작동온도 도달 후 이산화탄소 가스와 산소 가스를 몰비율 2:1로 혼합하여 50cc/min씩 공급하였다.

2.2.1 전기화학 반응 특성 계측

본 연구에서는 연료전지로서의 성능을 나타내는 척도로서 전류밀도와 전력밀도를 이용하였으며, 선형 훔음 전압-전류법(linear sweep potentiometry)을 이용해 개회로전압(Open Circuit Voltage, OCV)로부터 반응이 종료되는 0 V까지 0.1 V/s 으로 전류를 계속하였고, 애노드의 겉보기 표면적으로 나누어 전류밀도와 전력밀도를 결정하였다.

2.2.2 전기화학 임피던스 분광법

전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 전기화학 시스템에 외부에서

교류신호(AC signal)를 인가하여 주파수에 따른 시스템의 응답 특성을 측정하는 방법이다¹³⁾. 다양한 주파수의 교류신호를 전극에 인가하게 되면 시스템의 여러 물리적 특성에 의해 주파수별 응답특성이 변하게 되며, 측정된 임피던스 스펙트럼으로부터 시스템의 특성에 관한 여러 유용한 정보를 얻을 수 있다. 이를 통해 전기화학 시스템을 전해질의 저항(solution resistance), 전극 표면의 전기이중층 정전용량(double-layer capacitance)과 반응계면에서의 전하전달 저항(charge transfer resistance)등으로 구성된 등가회로(equivalent circuit)로 모사 가능하며, 이를 활용하여 시스템의 특성을 분석하였다.

3. 결 과

3.1 열중량 분석

연료의 열분해반응 특성을 알아보기 위해 열중량 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 원탄의 경우 100°C 부근에서 수분의 증발로 인해 약간의 무게변화가 관찰되었으며, 300°C를 지나면서 석탄의 열분해반응으로 인한 급격한 무게변화가 관찰되었다. 반면 좌의 경우 작동온도가 되기까지 DTG 그래프에서 특별한 피크는 관찰되지 않았으며 700°C에 이르기까지 전체 변화량도 6%내외로 매우 작은 것에 미루어 보았을 때 전기화학 반응에 미치는 열분해 반응의 영향은 원탄에 비해 매우 제한적일 것으로 예상된다. 두 연료의 DTG 그래프 비교를 통해서 확인할 수 있듯이, 원탄의 경우 대부분의 휘발분은 작동 온도에 이르기 전 외부로 방출되며 작동 온도 부근에서는 탄소 반응만이 존재한다. 그러므로 연료 주변에 존재하는 휘발분이 전기화학 반응에 미치는 영향은 좌와 비교를 통하여 확인할 수 있을 것으로 예상된다.

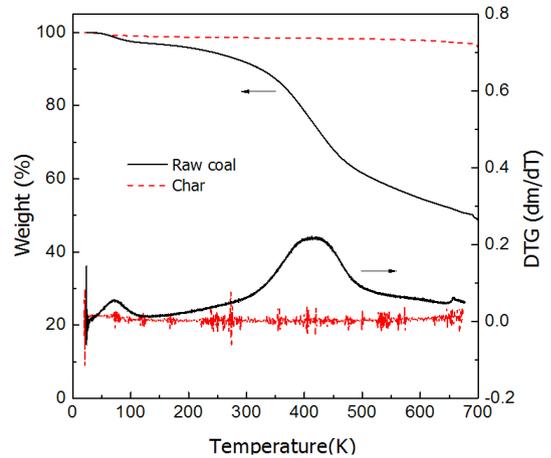
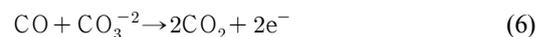
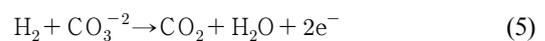


Fig. 2 TG and DTG profiles of fuels under Ar

3.2 가스 배출 특성

연료의 열분해 반응시 생성되는 가스를 분석하기 위해 열중량 분석시 배출가스를 FT-IR을 이용해 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 메탄과 이산화탄소, 일산화탄소 모두 좌보다 원탄에서 많은 양이 배출되었다. 메탄과 이산화탄소의 경우 좌에서는 거의 배출이 되지 않은 반면 일산화탄소는 온도가 상승하면서 좌에서도 배출되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 생성된 이산화탄소가 Boudouard반응에 의해 일산화탄소로 전환되었기 때문이다^{14,15)}.

기존 연구에 의하면 배출된 메탄은 고온에서 식 (4)의 반응에 의해 이산화탄소와 반응해 수소와 일산화탄소로 변환되고, 수소와 일산화탄소는 각각 식 (5)과 식 (6)의 반응에 의해 애노드에서 전자를 내어 놓고 산화한다^{16,17)}.



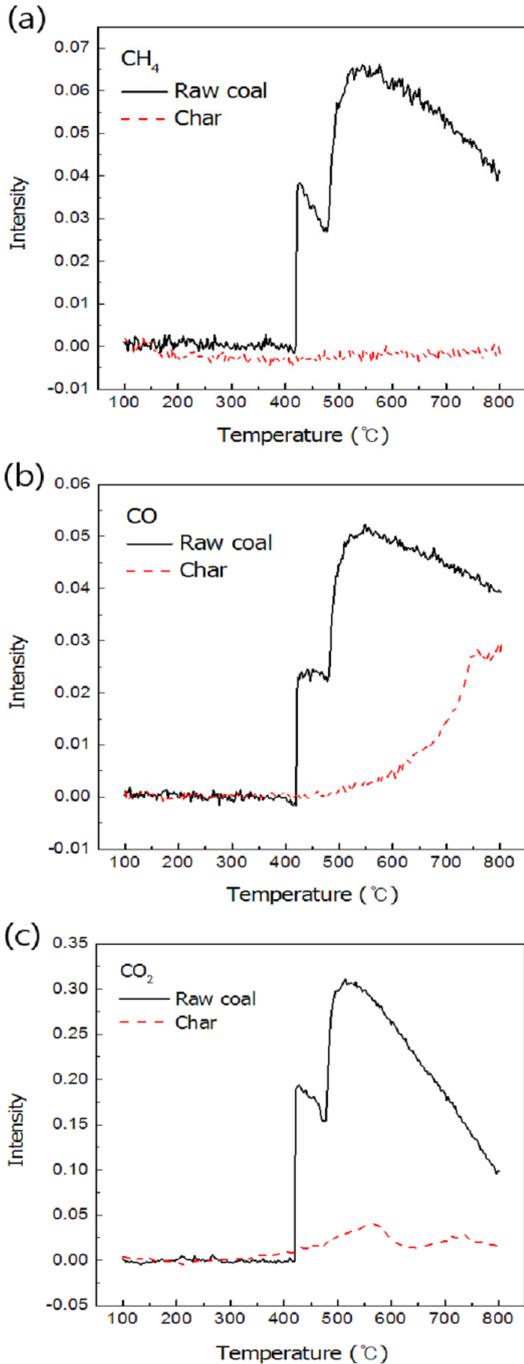


Fig. 3 FT-IR spectra of thermal reaction exhaust gas from fuels. (a) methane, (b) carbon monoxide and (c) carbon dioxide

따라서 석탄 원탄을 DCFC에 연료로 적용할 경우, 휘발분의 열분해반응에 의해 배출된 가스들에 의해

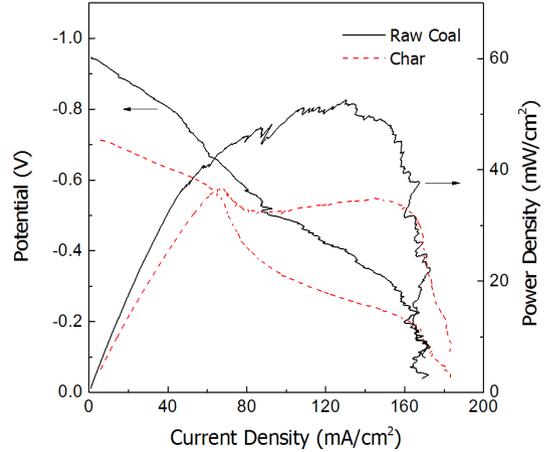


Fig. 4 i-V curves and i-p curves of fuels at 700°C

애노드에서 탄소의 전기화학 산화반응 뿐만 아니라 수소와 일산화탄소의 산화반응이 함께 일어나면서, 오직 탄소만을 연료로 이용한 경우와 비교했을 때 같은 운전조건에서 더 나은 성능을 나타낸다.

3.3 전기화학 반응 특성

직접탄소 연료전지 시스템에서 연료의 전기화학 반응 실험을 700°C에서 수행하였으며, potentiostat을 이용해 전압과 전류를 측정하고 결과를 전류밀도와 전력밀도로 환산하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4의 i-V 곡선에서 좌의 OCV는 약 0.72V정도로 나타났으며, 원탄은 그보다 0.23V정도 높은 0.95V로 측정되었다. 원탄은 대부분의 전류밀도 구간에서 좌보다 높은 포텐셜을 유지했는데, 이는 3.2절에서 언급한 원탄의 열분해 반응에서 배출된 가스들의 영향이라고 예상된다. 하지만 좌의 최대 전류밀도는 182mA/cm²로서 원탄의 최대전류밀도 173mA/cm²보다 6%가량 더 높았으며, 전류밀도가 높아짐에 따른 전압 감소의 기울기가 원탄보다 완만했다. i-V 곡선의 기울기가 단순한 ohmic drop이라고 가정했을 때, 좌를 연료로 이용한 DCFC가 원탄을 이용한 것보다 시스템 저항이 낮은 것이라고 판단할 수 있으

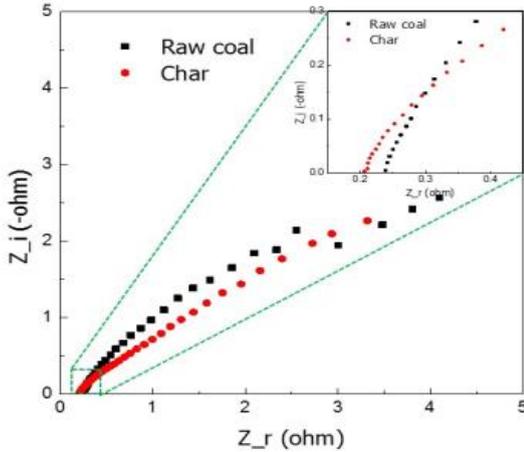


Fig. 5 Nyquist plot of impedance of each fuels for the anode at OCV

며, 이온 전도성 또한 원탄보다 우수하다고 보여진다. 이는 열분해 반응시 가스와 함께 배출된 타르 등의 불순물이 전극 표면에 영향을 주어 반응을 방해하는 등의 역할을 하기 때문이다¹⁸⁾.

Fig. 4의 i-p 곡선에서 원탄과 좌의 최대 전력밀도는 각각 37mW/cm² 과 52mW/cm² 로 원탄의 최대 전력밀도가 좌에 비해 약 40%가량 높은 것을 확인하였으며, 이를 통해 원탄의 연료로서의 성능은 좌보다 우수하다고 할 수 있으며, 앞서 언급한 불순물의 영향도 배제할 수 없지만, 가스 반응에 의한 성능 향상이 더 지배적이라고 판단된다.

3.4 전기화학 임피던스 분광법

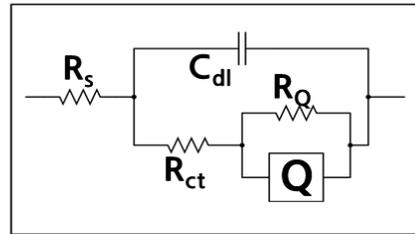
석탄 열분해 배출물이 전기화학 반응에 미치는 영향을 보다 자세히 조사하기 위해 EIS를 이용했으며, OCV에서의 측정결과를 Nyquist plot의 형태로 Fig. 5에 나타내었다. 두 연료 모두 저주파수 영역이 열린 찌그러진 반원 형태로 비슷한 모양의 스펙트럼을 보였다. 하지만 고주파수 영역에서 원탄의 실수부 임피던스가 좌보다 다소 크게 나타났는데, 고주파수 영역에서 허수부가 0이 될 때 실수 임피던스는 전해질의

Table 2 Fit parameters for spectra of the anode

	$R_s(\Omega)$	$C_{dl}(\mu F)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Q_{y0}(S\text{-sec}^n)$	Q_{pow}	$R_Q(\Omega)$
Raw coal	0.2454	639.1	0.2025	0.02243	0.5612	10.04
Char	0.2138	1283	0.1588	0.09113	0.5014	18.15

R_s : solution(electrolyte) resistance
 C_{dl} : capacitance of electric double layer
 R_{ct} : charge transfer resistance
 Q_{y0} : constant phase element(CPE)
 Q_{pow} : power of Q_{y0}
 R_Q : parallel resistance of CPE

(a)



(b)

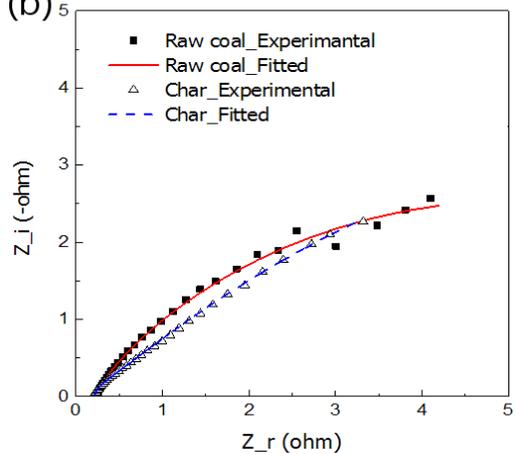


Fig. 6 (a) Modified Randles circuit and (b) comparison of experimental and fitted impedance spectra (data of Fig. 5)

저항을 뜻하므로¹³⁾ 열분해과정에서 배출된 타르 등의 물질이 전해질의 저항에도 영향을 준 것으로 보이지만 그 효과는 그리 크지 않다.

자세한 해석을 위해 소프트웨어 ZSimpWin (EChem Software, USA)을 이용하여 계측된 스펙트럼들의 등가회로 분석을 수행하였다. 본 DCFC 시스템에 사용

된 연료들은 대부분 탄소로 구성된 전도체이므로 전극과 접촉하고 있는 연료 표면에서의 반응도 고려되어야 한다. 그러므로 전극 표면과, 연료 표면 두 개의 계면을 고려한 수정된 Randles 회로¹⁹⁾를 등가회로 분석 모델로 이용하였으며, 이를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 모델에 따른 임피던스 계산 결과와 측정값을 Fig. 6(b)에 비교하여 나타내었으며, 수정된 Randles 모델이 측정된 결과에 잘 부합함을 알 수 있다. 본 연구에 이용된 수정된 Randles 회로에서는 constant phase element(CPE)라는 요소가 도입되었는데, CPE는 등가회로 분석에 이용되는 회로 구성요소로서, 불완전한 커패시터의 거동을 보이는 전기이중층의 모사에 이용된다.²⁰⁾ 계산된 모델의 파라미터들을 Table 2에 표기하였다. 분석 결과 촉의 C_{dl} 값이 원탄보다 2배 가량 크다는 것을 알 수 있으며, 이는 정전용량과 전극 유효표면적 간의 관계 식 (7)²¹⁾에 의해 촉을 연료로 이용한 경우가 원탄을 이용했을 때보다 전극의 유효표면적이 2배가량 크다는 것을 의미한다.

$$C_{dl} = \epsilon \frac{A}{d} \quad (7)$$

여기서 ϵ 은 전해질의 유전상수(dielectric constant)이며, A 는 전극의 유효 표면적, d 는 전기이중층에서 이온의 중심부터 전극 표면까지의 거리이다. R_{ct} 값은 원탄의 경우가 27%가량 더 크지만 2배가량 차이 나는 C_{dl} 을 고려해 단위면적당 전하전달저항으로 비교하면 촉의 비저항이 더 크다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 전극 표면에서 가스의 산화반응이 탄소의 반응과 함께 일어나면서 같은 표면적이라도 더 효율적으로 전자를 전달할 수 있다는 것이다.

따라서 원탄의 열분해 반응에서 배출된 타르 등의 불순물에 의해 전극의 유효표면적이 감소하였고, 전해질의 저항이 증가했지만, 생성 가스의 산화반응에 의한 성능 향상이 그보다 지배적이라는 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 용융탄산염 전해질 직접탄소연료 전지에 석탄을 연료로 사용할 때 석탄에 함유된 휘발분의 열분해 및 가스화반응과 각종 불순물들이 전지의 애노드 반응에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 동일한 연료에서 휘발분과 타르 등을 미리 제거한 촉와 비교 분석을 수행하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 석탄 원탄과 촉의 DCFC 연료로서의 성능을 전력 밀도를 기준으로 비교해보았을 때 석탄 원탄이 $52\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 $37\text{mW}/\text{cm}^2$ 인 촉보다 약 1.5배 높은 성능을 보여주었다.
- 2) 열분해반응으로 배출된 메탄 수소와 일산화탄소 등으로 변환되어 애노드에서 전기화학 산화반응을 하며 전지의 성능에 긍정적인 영향을 미쳤다.
- 3) EIS 결과 원탄에서 배출된 타르 등의 불순물 또한 애노드에 영향을 미쳐 전극의 유효표면적이 감소하였으나, 가스의 반응에 의해 유효표면적당 R_{ct} 는 오히려 감소하는 등 휘발분의 긍정적인 영향이 보다 지배적으로 나타나 원탄의 성능이 더 우수하게 나타난 것으로 보인다.

후 기

본 연구는 부산대학교 자유 과제 학술연구비(2년)에 의하여 수행된 연구결과임.

References

1. T.A. Edison, US Patent No. 460, 1222 (1891).
2. W.W. Jaques, US Patent No. 555, 511 (1896).
3. S. Giddey, S.P.S. Badwal, A. Kulkarni, and C. Munnings, "A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology", Progress in Energy

- and Combustion Science, Vol. 38, 2012, p. 360.
4. D. Cao, Y. Sun, and G. Wang, "Direct carbon fuel cell: Fundamentals and recent developments", *Journal of Power Source*, Vol. 167, 2007, p. 250.
 5. S. Y. Ahn, Y. H. Rhie, S. Y. Eom, Y. M. Sung, C. E. Moon, K. J. Kang, G. M. Choi, D. J. Kim, "An experimental study on the characteristics of electrochemical reactions of RDF/RPF in the direct carbon fuel cell", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 5, 2012, pp. 513-520.
 6. S. Y. Ahn, S. Y. Eom, Y. H. Rhie, Y. M. Sung, C. E. Moon, G. M. Choi, D. J. Kim, "Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell (DCFC) system", *Applied Energy*, Vol. 105, 2013, pp. 207-216.
 7. S. Y. Ahn, S. Y. Eom, Y. H. Rhie, Y. M. Sung, C. E. Moon, G. M. Choi, D. J. Kim, "Application of refuse fuels in a direct carbon fuel cell system", *Energy*, Vol. 51, 2013, pp. 447-456.
 8. J. F. Cooper, J. R. Selman, "Analysis of the carbon anode in direct carbon conversion fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, Issue 24, 2012, pp. 19319-19328.
 9. X. Li, Z. Zhu, R. De Marco, J. Bradley, A. Dicks, "Evaluation of raw coals as fuels for direct carbon fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, Issue 13, 2010, pp. 4051-4058.
 10. A. Elleuch, A. Boussetta, and K. Halouani, "Analytical modeling of electrochemical mechanisms in CO₂ and CO/CO₂ producing Direct Carbon Fuel Cell", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 668, 2012, p. 99.
 11. C. Li, Y. Shi, N. Cai, "Performance improvement of direct carbon fuel cell by introducing catalytic gasification process", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, Issue 15, 2010, pp. 4660-4666.
 12. W.H.A. Peelen, K. Hemmes, J.H.W. de Wit, "Comparative study on the oxygen dissolution behaviour in 62/38 mol% Li/K and 52/48 mol% Li/Na carbonate", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 470, Issue 1, 1999, pp. 39-45.
 13. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications", John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2005.
 14. Y. Tang, J. Liu, "Effect of anode and Boudouard reaction catalysts on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, Issue 20, 2010, pp. 11188-11193.
 15. A. C. Chien, S. S.C. Chuang, "Effect of gas flow rates and Boudouard reactions on the performance of Ni/YSZ anode supported solid oxide fuel cells with solid carbon fuels", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, Issue 10, 2011, pp. 4719-4723.
 16. E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, "A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode", *Nature*, Vol. 400, pp. 649-651.
 17. T. Siengchum, F. Guzman, S. S.C. Chuang, "Analysis of gas products from direct utilization of carbon in a solid oxide fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 213, 2012, pp. 375-381.
 18. D.G. Vutetakis, "Electrochemical oxidation of carbonaceous materials dispersed in molten carbonate", Ph.D Thesis(Ohio State Univ., Columbus, USA), 1985
 19. M. Mohamedi, Y. Hisamitsu, Y. Ono, T. Itoh, I. Uchida, "Effect of molten carbonate composition on oxygen reduction under pressurized conditions: cyclic voltammetry and equivalent circuit analysis", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 30, 2000, pp. 1397-1404
 20. V. M. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, "The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode - A Global and Local Impedance Analysis", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, issue 2, 2007, pp. 81-88.
 21. P. Simon, A. Burke, "Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More", *The Electrochemical Society Interface*, Vol. 17, 2008, pp. 38-43.