

SO-DCFC 적용을 위한 카본블랙-탄산염 혼합 매개체의 고온 반응 특성에 대한 연구

유준호* · 강경태* · 황준영*†

* 한국생산기술연구원

A Study on Reactions of Carbon-Carbonate Mixture at Elevated Temperature: As an Anode Media of SO-DCFC

Jun Ho Yu*, Kyungtae Kang* and Jun Young Hwang*†

* Korea Institute of Industrial Technology

(Received March 3, 2014 ; Revised June 13, 2014 ; Accepted June 19, 2014)

Key Words: Direct Carbon Fuel Cell(직접 탄소 연료전지), Solid Oxide Electrolyte(고체산화물 전해질), Molten Carbonate Anode-Media(용융탄산염 연료극 매개체), Chemical Reaction(화학 반응)

초록: 직접 탄소 연료전지(DCFC)는 석탄을 비롯한 탄소계 연료의 화학에너지를 직접 전기로 변환시킨다. 특히, 약 10년 전에 고체산화물 전해질을 사용하고 연료극 매개체로 용융탄산염을 사용하는 고성능 직접탄소 연료전지 시스템이 제안되었다. 이 시스템의 경우, 운전 온도가 증가할수록 고체산화물 전해질의 이온 전도도가 향상되고 전기화학 반응이 활성화되어 성능이 향상되나, 연료극 매개체의 화학적인 안정성 문제 발생이 우려된다. 본 연구에서는 탄소-탄산염 혼합 매개체의 고온 안정성을 이해하기 위한 일련의 실험을 수행하였다. 질소 또는 이산화탄소 분위기에서 카본블랙과 혼합된 Li_2CO_3 와 K_2CO_3 의 TGA 분석을 수행하였으며, 가열 과정에서 시료로부터 생성되는 가스 성분을 분석하였다. 이러한 결과를 해석하기 위하여, 탄산염의 열분해와 탄산염 등에 의하여 가속화되는 탄소 가스화 반응을 고려한 화학반응 모델을 제시하였으며, 실험 결과로부터 구한 매개체의 중량 손실과 가스 생성을 정성적으로 설명하였다.

Abstract: A direct carbon fuel cell (DCFC) generates electricity directly by converting the chemical energy in coal. In particular, a DCFC system with a solid oxide electrolyte and molten carbonate anode media has been proposed by SRI. In this system, however, there are conflicting effects of temperature, which enhances the ion conductivity of the solid electrolyte and reactivity at the electrodes while causing a stability problem for the anode media. In this study, the effect of temperature on the stability of a carbon-carbonate mixture was investigated experimentally. TGA analysis was conducted under either nitrogen or carbon dioxide ambient for Li_2CO_3 , K_2CO_3 , and their mixtures with carbon black. The composition of the exit gas was also monitored during temperature elevation. A simplified reaction model was suggested by considering the decomposition of carbonates and the catalyzed Boudouard reactions. The suggested model could well explain both the measured weight loss of the mixture and the gas formation from it.

- 기호설명 -

M : 금속
W : 중량
P : 분압
M : 분자량

K_1 : 화학평형상수
K : 반응률상수
 ω : 순반응률
 N_A : 아보가드로수
 χ_C : 카본블랙 입자표면 활성사이트 수밀도

1. 서론

† Corresponding Author: jyhwang@kitech.re.kr

© 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

Table 1 Major types of DCFC under development

전해질	공기극	연료극	연료	선도 개발 기관
Molten Carbonate	Li-NiO	Molten carbonate	De-ashed and devolatilized coal	Contained Energy, LLNL
Aqueous KOH	Ag	Compressed charcoal	Biomass char	University of Hawaii
YSZ	LSM	Molten carbonate	Raw coal	SRI
YSZ	LSM	Molten metal	Raw coal	CellTech Power, Clean Coal Energy
YSZ	LSM	Metal	Raw coal	Direct Carbon Technology, Arkon University

는 석탄을 비롯한 탄소계(carbon based) 고품 연료의 전기화학 반응을 이용하는 연료전지이다. DCFC의 초기 개념은 19세기 말 미국에서 제안되었으나 상용화 기술의 어려움으로 인하여 큰 관심을 받지 못하고 있었다.^(1,2) 21세기에 들어서며 미국 DOE의 지원 하에 미국 기업과 연구기관을 중심으로 DCFC에 대한 본격적인 연구가 다시 시작되었으며, 최근에는 중국에서도 커다란 관심을 보이고 있다.

지금까지 몇몇 선도 연구 그룹에 의하여 Table 1과 같이 서로 다른 전해질과 서로 다른 작동 방식을 갖는 몇 가지 종류의 DCFC 시스템이 소개되었다.⁽³⁻⁵⁾ 그 중에서도, 고체산화물 전해질을 사용하는 SO-DCFC(Solid Oxide Electrolyte-DCFC)는 원탄(raw coal)을 직접 연료로 사용하기 용이하고 상대적으로 높은 출력밀도를 구현할 수 있어 많은 관심을 받고 있다. 이러한 SO-DCFC의 경우, 전해질과 연료가 모두 고체 이므로, 보다 활발하고 지속적인 전기화학 반응을 위해서는 연료나 산소 이온이 쉽게 확산하여 반응할 수 있는 연료극 매개체(media)가 필요하며, 액체 상태의 용융탄산염이나 용융금속이 사용되는 시스템이 제안되었다.⁽⁶⁻¹⁰⁾ 특히, 용융탄산염을 매개체로 사용하는 SO-DCFC는 현재까지 개발된 DCFC 중에서 가장 높은 출력밀도를 보여주고 있다.^(3,11)

그러나, 이론적으로 가장 단순한 전기화학반응을 통해 전기를 생성하는 DCFC의 장점이 무색하게도, 용융탄산염 매개체와 탄소연료 사이의 기본(elementary) 화학 반응 및 전기화학 반응은 매우 다양하게 존재한다.⁽¹²⁻¹⁸⁾

그럼에도 불구하고, 각 기본 반응의 특성에 대하여 보고된 연구 결과는 찾아보기 힘들다. 이처럼 복잡한 반응 단계들의 혼재와 각 반응에 대한 정보의 부재는 용융탄산염 매개체를 사용하는 SO-DCFC의 성능 및 안정성에 대한 예측을 어렵게 하고 있다.

따라서 본 연구에서는, 용융탄산염 매개체를 사용하는 SO-DCFC의 연료극 반응을 규명하기 위한 기초 단계로서, 연료전지 전기화학 반응이 제외된 고온 시스템에서 연료매개체 내의 화학 반응 특성을 알아보았다. 이를 위하여, 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 통하여 탄소-탄산염 혼합 매개체의 질량 변화 특성을 살펴 보았으며, 가스 분석기를 이용하여 생성 가스를 분석하였다. 또한, 혼합 매개체에서 발생할 수 있는 상세 화학반응으로부터 단순화된 반응 모델을 유도하였으며, 이를 실험 결과와 정성적으로 비교하였다. 이로부터, 탄산염과 탄소의 안정성 및 성능에 영향을 미치는 주요 반응을 파악하고, 그 반응률을 도출할 수 있는 근거 자료를 제시하였다. 본 연구의 결과는 향후 전기화학 반응이 고려된 시스템에서의 추가 연구를 통하여 연료 매개체에서 이루어지는 연료극 화학반응 및 전기화학 반응을 이해하는데 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

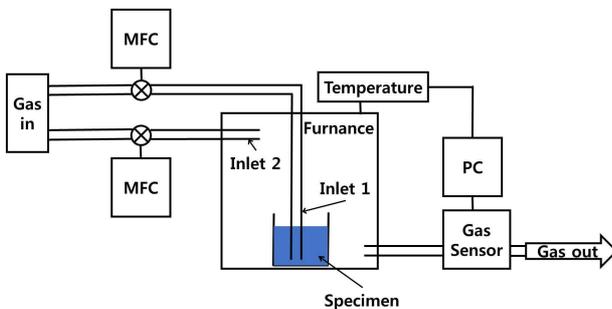
2. 실험방법

본 실험에는 EP 등급(Extra pure grade)의 탄산리튬(Li₂CO₃)과 탄산칼륨(K₂CO₃) 및 카본블랙(TIMCAL Graphite & Carbon, Super P®)이 시료로 사용되었으며, 카본블랙과 탄산염을 혼합하는 경우에는 1:1의 중량비로 혼합하였다. 사용된 2종의 탄산염 성분은 Table 2와 같다.

일반적으로 용융탄산염 매개체는 탄산염의 열분해를 방지하기 위하여 이산화탄소(CO₂) 분위기에서 운전된다. 본 연구에서는 연료매개체의 화학반응 특성을 알아보기 위하여 분위기의 조성을 바꾸며 실험을 수행하였다. TGA 분석을 위하여 TA Instrument사의 Q-500 장비를 사용하였다. 0.952 mg의 백금 용기에 담긴 2~3 mg의 시료를 대상으로 분석을 수행하였다. 장비 내 챔버를 진공상

Table 2 Chemical composition of carbonate specimens tested

Composition (wt%)	Li ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
Purity	> 98.0	> 99.5
Mg	< 0.05	-
Na	-	-
Pb	< 0.004	< 0.02
Cl	< 0.03	< 0.1
N	-	< 0.005
Fe	< 0.005	< 0.02
SO _x	< 0.2	< 0.1

**Fig. 1** Schematic drawing of exit-gas measurement system

태로 만든 후, 50 ml/min의 유량으로 순도 99.999%의 질소(N₂) 또는 이산화탄소(CO₂)를 공급하면서, 10 °C/min의 온도 증가율로 900 °C까지 가열하며 중량 변화를 측정하였다.

TGA 분석과 유사한 가열환경에서 시료로부터 생성되는 일산화탄소(CO) 및 CO₂를 측정하기 위하여 Fig. 1과 같이 가스공급부, 가열로, 가스분석기 등을 포함하는 실험 장치를 구성하였다. 내적이 25.72 liter인 가열로 내에 장치된 300 ml의 석영 비이커에 탄산염 중량 기준 10 g의 시료를 담은 후, 10 °C/min의 온도증가율로 900 °C까지 가열하였다. 가스공급부에서는 질량유량제어장치(Mass Flow Controller, MFC)를 사용하여 비커 내부로 연결된 공급관 1(Inlet 1)과 비커 외부로 연결된 공급관 2(Inlet 2)로 각각 500 ml/min 유량의 N₂ 또는 CO₂를 공급하도록 함으로써 시료 및 가열로 내의 분위기를 형성하였다. 0 ~ 100% 범위의 CO와 CO₂를 0.01% 농도 오차로 측정할 수 있는 비분산 적외선 방식의 가스분석기(MRU Co, NOVA9K)를 사용하여 가열로에서 배출되어 상온

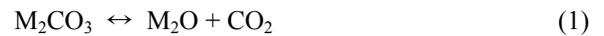
냉각된 가스 중의 CO와 CO₂ 농도 데이터를 1 Hz로 수집하였으며, 이로부터 시료에서 생성되는 CO 및 CO₂의 발생률을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 탄산염의 고온 안정성

Fig. 2은 Li₂CO₃와 K₂CO₃의 TGA 측정 결과를 보여주고 있다. 질소 분위기에서는 약 700 °C 이상에서 탄산염의 열분해가 시작되는 모습을 볼 수 있다. 이처럼 질소 분위기에서 열분해가 본격적으로 시작되는 온도는 탄산염의 종류 및 용점, T_m,과는 크게 상관이 없으나, 열분해로 인한 무게 손실의 강도는 Li₂CO₃이 상대적으로 크다. 이산화탄소 분위기에서는 실험 범위인 900 °C 이하에서 대체적으로 안정한 편이나 Li₂CO₃의 경우는 900 °C에서 약 1%의 질량감소가 발생하였다.

탄산염은 다음의 열분해 반응에 의하여 질량이 감소한다.



여기서 M은 금속을 의미하며, 본 연구에서는 조건에 따라 Li와 K를 나타낸다. 이러한 열분해 반응은 탄산염의 종류별로 다소 차이가 있는데, 이는 각 탄산염의 용점이 다를 뿐만 아니라 반응 (1)의 화학평형상수 K₁ 역시 탄산염마다 서로 다르기 때문이다. 탄산염과 산화물이 평형상태를 유지하는 경우, 반응 (1)에 의한 탄산염의 TGA 중량 손실, ΔW은 화학평형상수 K₁와 이산화탄소의 분압, P_{CO2}의 함수로서 다음과 같이 예측할 수 있다.

$$\frac{\Delta W}{W_i} = 1 - \frac{W_T}{W_i} = \frac{M_{CO_2}}{M_{M_2CO_3}} \left(1 + \frac{P_{CO_2}}{K_1} \right)^{-1} \quad (2)$$

이때 W_i와 W_T는 각각 초기 시료 중량과 TGA 측정 중량을 의미하며, M은 각 물질의 분자량을 나타낸다

Zanz 등⁽¹⁹⁾은 다양한 탄산염에 대한 반응 (1)의 평형상수, K₁을 온도의 함수로 정리하였다. 이 결과를 인용하여, Fig. 3에 Li₂CO₃와 K₂CO₃에 대하여 온도에 따른 K₁의 변화를 나타내었다. 온도가 증가할수록 K₁이 지수적으로 증가하며, 특히 Li₂CO₃는 K₂CO₃에 비하여 10⁵배 이상 큰 값을 갖는다. K₁이 증가는 탄산염 열분해 반응의 활성화를 의미하여, 식 (2)에 나타낸 바와 같이 결국 탄산염의 손실 증대로 연결된다.

질소 분위기 내에서 이산화탄소의 농도가 낮은

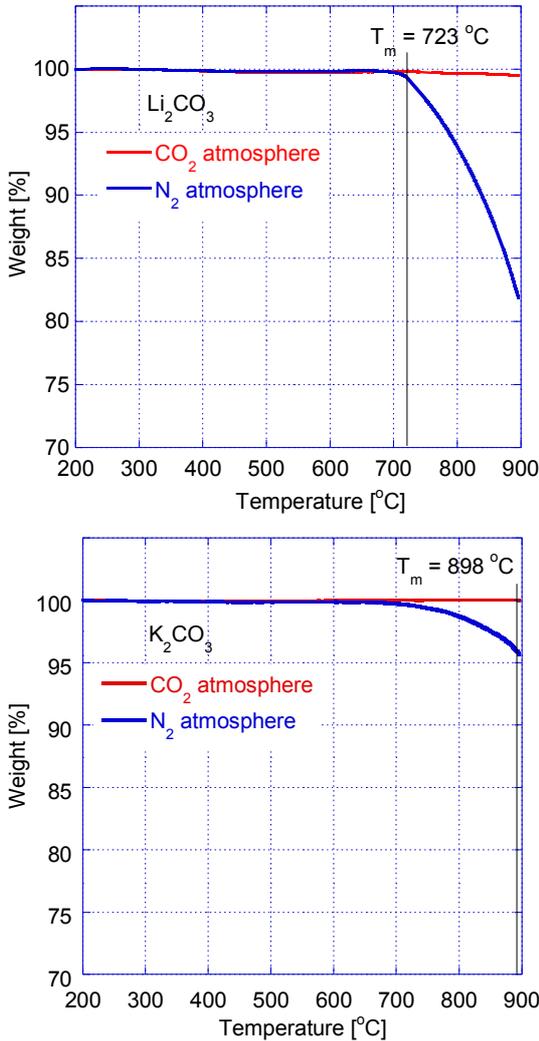


Fig. 2 Weight change of Li_2CO_3 and K_2CO_3 measured by TGA with $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

경우는 반응 (1)로 인한 이산화탄소의 생성으로 인하여 국부적인 이산화탄소의 분압을 정확히 예측하는 것은 간단하지 않다. 만일 이산화탄소의 분압이 K_1 에 비하여 낮은 수준이라면 상당한 양의 탄산염이 산화물로 분해될 것이다. Fig. 2의 결과에서, K_1 이 큰 Li_2CO_3 의 경우 탄산염의 열분해 반응이 보다 강하게 발생하는 것을 볼 수 있다.

이산화탄소 분위기에서 2 상 계면의 이산화탄소 분압이 1 atm 으로 유지된다고 가정하면, K_2CO_3 의 경우에는 식 (2)로부터 중량 손실률이 ppm 수준 이하로 예측되어 무시할 만하지만, K_1 이 큰 Li_2CO_3 의 경우에는 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약 0.25% 수준으로 예측된다. 단순화된 식과 가정에도 불구하고, 이러한 탄산염의 안정성 예측은 Fig. 2의 실험 결과와 경향적으로 일치하고 있다.

반응 (1)에 의한 탄산염의 중량 손실이 발생하

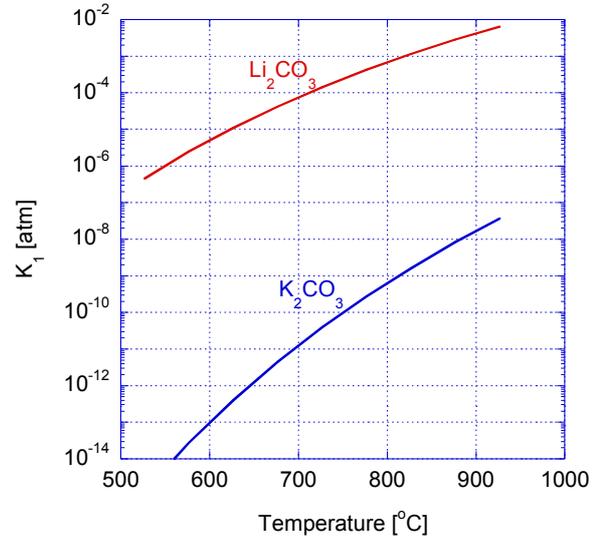
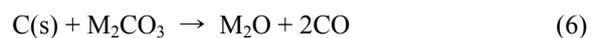


Fig. 3 Equilibrium constants of Reaction (1), K_1 , for Li_2CO_3 and K_2CO_3 .⁽¹⁸⁾

면 CO_2 가 생성된다. 질소 분위기에서 온도 변화 조건에서 탄산염의 분해반응으로 생성되는 CO_2 와 CO 의 농도를 측정하였으며, 이로부터 CO_2 와 CO 의 생성률을 도출하여 Fig. 4에 나타내었다. 약 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 눈의 띄게 중량손실이 발생하는 Li_2CO_3 의 경우 동일한 온도 조건에서 CO_2 의 생성이 두드러짐을 볼 수 있는 반면, 중량 손실이 크게 발생하지 않는 K_2CO_3 는 CO_2 의 생성률도 상대적으로 작고, 생성 온도도 높다. 이러한 결과는 탄산염 중량 손실이 주로 반응 (1)에 의하여 발생하는 사실을 뒷받침하고 있다. CO_2 의 생성이 활발한 영역에서는 CO 의 신호도 관측되었으나 CO_2 에 비하여 미약하였다.

3.2 탄소가 첨가된 탄산염의 반응

실제 DCFC 운전 조건에서와 같이 탄산염에 탄소가 혼합되고 전해질과 전극을 통하여 O^2 와 전자가 교환되면 Table 3에 나타낸 바와 같이 다양한 화학반응 및 전기화학 반응이 관계될 것으로 제시되었다.⁽¹⁶⁾ 만일 외부와의 이온 교환이 없고, 용융 매개체가 이온화평형 상태를 유지한다고 가정하면, 매개체 내의 주요 반응은 반응 (1) 이외에 다음과 같은 반응으로 축약할 수 있을 것이다.



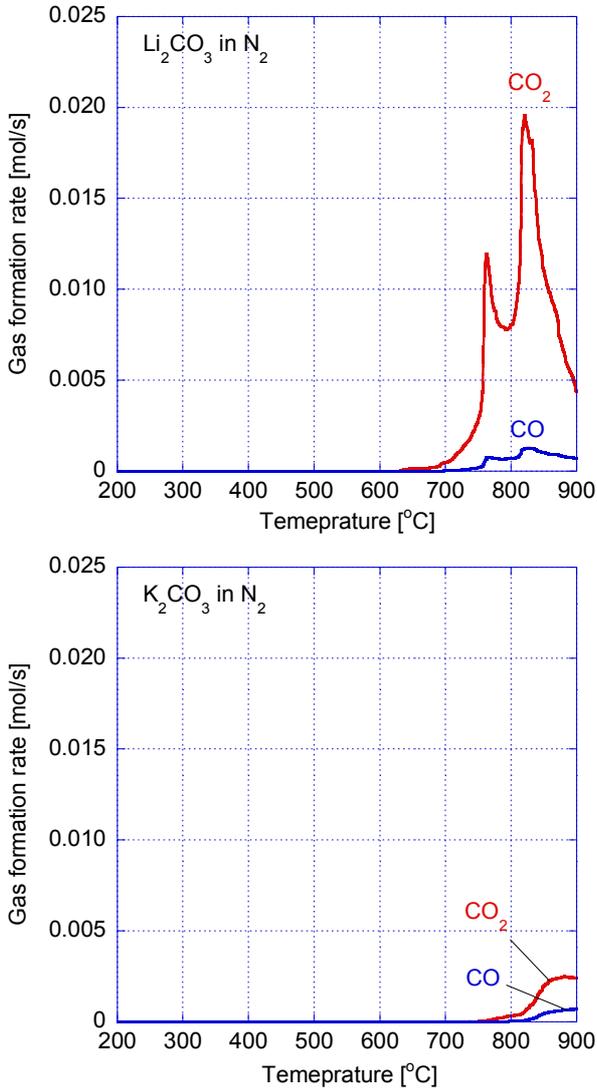
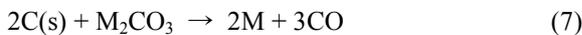


Fig. 4 Measured CO_2 and CO formation rate during heating of Li_2CO_3 and K_2CO_3 with $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in nitrogen atmosphere



위에서, 반응 (3)은 탄소계 연료의 핵심 개질 반응으로 잘 알려진 역 Boudouard 반응이다. 또한, 반응 (4)와 반응 (5)는 탄산염의 생성물을 매개체로 하는 가역반응으로서, 두 반응을 더하면 반응 (3)과 동일한 반응식이 된다. 즉, 반응 (4)와 반응 (5)는 매개체 내의 금속과 산화물에 의한 탄소 가스화 반응의 가속을 설명하고 있다. 탄산염 내에서 금속과 금속산화물의 농도가 균형을 유지하고 있다면, 두 반응은 동일한 속도로 진행되며, 금속 및 금속산화물은 촉매 역할을 수행하게 된다.^(20,21) 일반적으로 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서는 이러한 촉매반응이 반응 (3)에 비하여 월등하게 우세한 것으로 알려

Table 3 Elementary chemical and electrochemical reactions of carbon-added carbonates as an anode media of DCFC⁽¹⁶⁾

reaction step	reference
$\text{M}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{M}_2\text{O} + \text{CO}_2$	19, 24
$\text{C}(\text{s}) + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}$	15
$\text{C}(\text{s}) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{e}$	15
$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	15, 17
$\text{C}(\text{s}) + \text{M}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{M} + \text{CO}$	16
$\text{CO}_2 + 2\text{M} \leftrightarrow \text{M}_2\text{O} + \text{CO}$	16
$\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}$	15
$2\text{C}(\text{s}) + \text{M}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{M} + 3\text{CO}$	16
$\text{C}(\text{s}) + \text{M}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{M}_2\text{O} + 2\text{CO}$	24
$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}^{2-}$	16
$2\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 3\text{CO} + 2\text{e}$	16
$\text{C}(\text{s}) + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + 2\text{e}$	17
$\text{C}(\text{s}) + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{e}$	17
$\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}$	24
$\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{O}^{2-} + \text{CO}_2$	17
$\text{C}(\text{s}) + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 4\text{e}$	16

알려져 있다.^(22, 23)

$$\omega_4 = \omega_5 = \omega_{CB} = k_{CB}[\text{C}(\text{s})][\text{CO}_2] \gg \omega_3 \quad (8)$$

여기서 k 와 ω 는 각 반응의 반응률상수(specific reaction rate constant)와 순반응률(net forward reaction rate)을 나타내며, 아랫첨자 CB 는 금속 촉매 가스화 반응(metal catalyzed Boudouard gasification)을 의미한다.

한편, 반응 (6)과 반응 (7)은 탄소와 탄산염이 혼합되어 있을 때, 탄산염의 중량손실을 유발하는 독립적인 화학반응 경로를 나타내고 있다. 이들 반응은 반응 (1)의 열분해 반응과 함께 반응 (1)의 역반응인 CO_2 와 산화물의 재결합 반응과 경쟁하여 탄산염의 안정성을 결정하게 된다. 다만, 탄소가 매개체 내에서 원자 상태가 아닌 입자 상태로 존재한다면 탄소 반응은 탄소 입자의 표면 반응으로 모사할 수 있으며, 이때 입자 표면의 활성 사이트(active site)가 매우 조밀하지 않다면 반응 (7)

의 기여도는 크지 않을 것이다($\omega_6 \gg \omega_7$). 반응 (6)과 반응 (1)의 역반응을 더하면 역시 반응 (4)와 동일하게 된다. 만일 이 두 반응이 균형을 이루고 있다면, 탄산염을 촉매로 하는 또 하나의 반응 경로를 구성하게 되며, 반응 (4), (5)의 금속 촉매 반응과는 대응된다.⁽²⁴⁾

이러한 반응 조건에서 탄소-탄산염 혼합 매개체의 CO와 CO₂의 생성률(mol/cm³/s)은 다음과 같이 단순화할 수 있다.

$$\begin{aligned} \omega_{CO} &= 2((\omega_3 + \omega_{CB}) + \omega_6) \\ &= 2((k_3 + k_{CB})[CO_2] + k_6[M_2CO_3]) \frac{\chi_C}{N_A} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \omega_{CO_2} &= \omega_1 - (\omega_3 + \omega_{CB}) \\ &= (k_{1,f}[M_2CO_3] - k_{1,b}[M_2O][CO_2]) \\ &\quad - (k_3 + k_{CB})[CO_2] \frac{\chi_C}{N_A} \end{aligned} \quad (10)$$

여기서 N_A 는 아보가드로 수이고, χ_C 는 카본블랙 입자 표면의 활성 사이트 수밀도(cm⁻³)이다. 아랫첨자 f, b는 각 반응식의 순반응(forward reaction)과 역반응(backward reaction)을 의미한다.

이와 유사하게, 중량 손실률, \dot{W}_{tot} (g/cm³/s) 역시 탄소 연료의 가스화에 의한 중량 손실률, \dot{W}_C 와 탄산염의 열분해에 의한 손실률, \dot{W}_{MC} 의 합으로서 다음과 같이 모델링할 수 있다.

$$\dot{W}_{tot} = \dot{W}_C + \dot{W}_{MC} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \dot{W}_C &= -M_C((\omega_3 + \omega_{CB}) + \omega_6) \\ &= -M_C((k_3 + k_{CB})[CO_2] + k_6[M_2CO_3]) \frac{\chi_C}{N_A} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \dot{W}_{MC} &= -M_{CO_2}(\omega_1 + \omega_6) \\ &= -M_{CO_2} \left(\begin{array}{l} k_{1,f}[M_2CO_3] \\ -k_{1,b}[M_2O][CO_2] \\ +k_6[M_2CO_3] \frac{\chi_C}{N_A} \end{array} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

식 (9) ~ 식 (13)로부터, 탄소가 없는 경우($\chi_C = 0$), CO는 생성되지 않으며, CO₂의 생성과 탄산염의 질량 손실은 반응 (1)에 의해서만 이루어짐을 알 수 있으며, 이렇게 도출된 결과는 식 (2)와 부합한다. 반면에, 식 (9)와 식 (10)으로부터, 탄소가 존재하면($\chi_C > 0$) CO가 생성되고 CO₂의 생성은 감소함을 예측하고 있다. 또한, 식 (12)와 식 (13)으로부터, 매개체 내 탄소의 존재는 탄소와 탄산염의 중량손실을 초래하

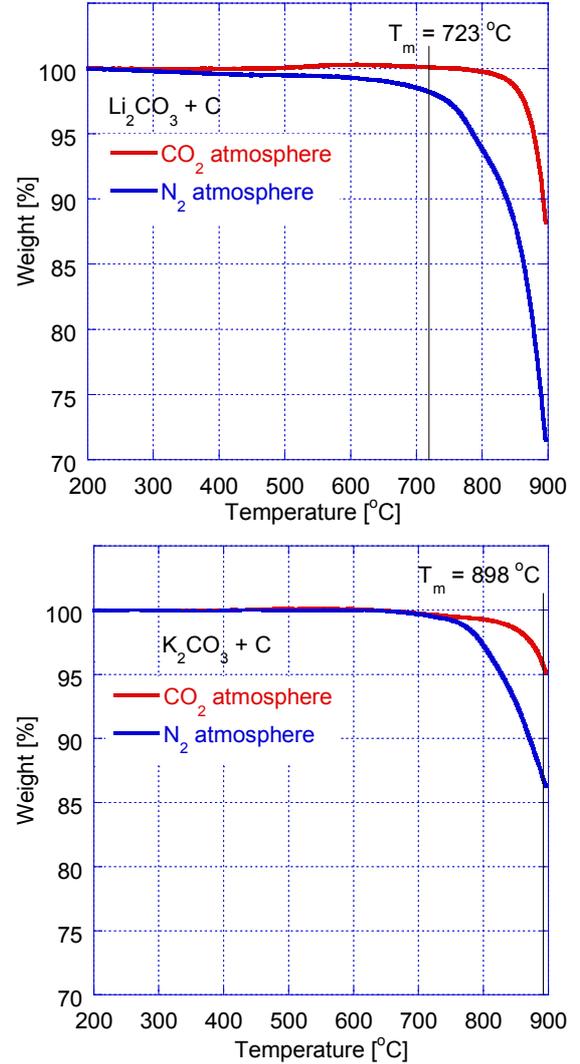


Fig. 5 Weight change of carbon black-added carbonates of Li₂CO₃ and K₂CO₃ measured by TGA with 10 °C/min

여 매개체의 질량 손실을 가속화시키는 역할을 할 것으로 예측되고 있다.

Fig. 5는 카본블랙을 탄산염과 혼합하였을 때, 온도 증가에 따른 혼합물의 중량 변화를 보여주고 있다. Fig. 2의 카본블랙이 혼합되지 않은 결과와 비교하여, 800 °C 이상의 고온 영역에서 중량 감소가 더욱 심각하게 발생하는 것을 확인할 수 있다. 탄소가 없을 때는 ($\chi_C = 0$) 식 (12)와 식 (13)에서 주로 ω_1 에 의해서 질량 손실이 발생하는데 반하여, 탄소가 존재할 때는 ω_1 뿐만 아니라 ω_3 , ω_{CB} , ω_6 에 의해서도 혼합물의 중량이 감소하기 때문이다.

CO₂의 농도가 낮은 N₂분위기에서는 ω_3 와 ω_{CB} 에 의한 탄소 가스화가 제한적이므로, 탄소 혼합에 의한 중량 감소 증가는 주로 ω_6 에 의하여

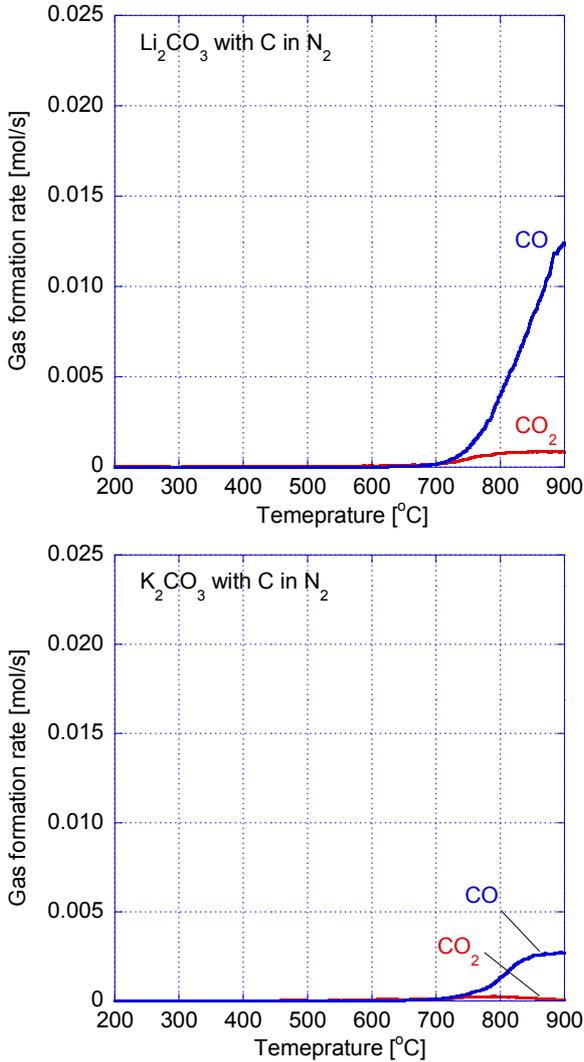


Fig. 6 Measured CO_2 and CO formation rate during heating of carbon black-added carbonates of Li_2CO_3 and K_2CO_3 with $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in nitrogen atmosphere.

발생할 것이며, 이때, 탄소와 탄산염이 동시에 소모될 것이다. Fig. 6는 N_2 분위기에서 탄산염과 카본블랙의 혼합 매개체를 가열하였을 때 CO 와 CO_2 의 발생률을 보여주고 있다. Fig. 4에서 카본블랙이 없을 때 주로 CO_2 가 발생하는 것과는 달리, CO_2 의 발생률은 상대적으로 낮은 수준에 머물고 있으며, 주로 CO 가 발생하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 ω_1 에 비하여 더욱 활발히 진행되는 ω_6 의 중요성을 잘 보여주고 있다.

한편, CO_2 분위기에서는 ω_6 이외에도 ω_3 과 ω_{CB} 에 의하여 중량감소가 발생할 수 있다. Fig. 7은 분위기가 CO_2 일 때 혼합 매개체로부터 발생하는 CO 의 생성률을 보여주고 있다. CO_2 분위기에서 탄소 가스화 반응, $\omega_3 + \omega_{CB}$ 이 더욱 활성화되어

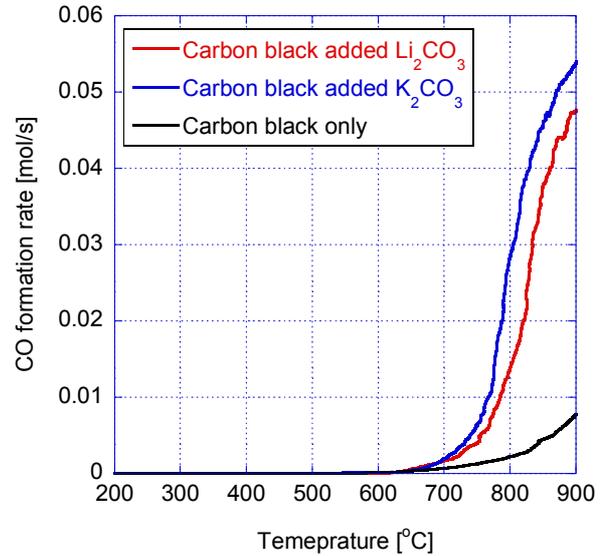


Fig. 7 Measured CO formation rate during heating of carbon black and carbon black-added carbonates of Li_2CO_3 and K_2CO_3 with $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in CO_2 atmosphere.

CO 의 반응물이 N_2 분위기에 비하여 크게 증가하는 결과를 확인할 수 있다.

이처럼 Fig. 7에서 탄소 가스화 반응이 크게 활성화되는 결과를 얻었음에도 불구하고, Fig. 5에서 전체적인 혼합물의 중량 감소는 상대적으로 크게 증가하는 모습을 보여주지 않았다. 이러한 결과는 CO_2 분위기에서 ω_1 의 역반응에 의한 탄산염의 재합성으로 인하여 전체적인 중량감소가 제한되었기 때문이다. 이 경우, 탄산염과 카본블랙이 동시에 소모되는 N_2 분위기와는 달리, 주로 카본블랙 위주로 소모될 것이다.

이상에서 살펴 본 바와 같이, 가열 분위기와 카본블랙의 혼합 여부에 따른 CO 와 CO_2 의 발생 특성은 식 (9)와 식 (10)을 활용하여 설명할 수 있다. 끝으로, Fig. 7에 탄산염이 없이 카본블랙만을 가열하였을 때 CO 의 발생률을 함께 도시하였으며, 이로부터 탄소 가스화 반응의 촉매로서 탄산염이 중요한 역할을 수행하고 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

고출력 SO-DCFC의 연료극 매개체로서 활용이 기대되고 있는 탄소-탄산염 혼합물의 고온 반응 특성을 알아보기 위하여, 카본블랙을 혼합한 Li_2CO_3 및 K_2CO_3 매개체를 N_2 또는 CO_2 분위기에서 900°C 까지 가열하며 중량 손실 특성과 가스 생성 특성을 실험적으로 알아보았다. 순수한 탄산

염의 경우, N₂ 분위기에서 탄산염의 열분해 반응에 의한 탄산염의 중량 손실이 발생하였으며, 이 과정에서 주로 CO₂ 가 발생하였다. CO₂ 분위기는 탄산염의 열분해 반응이 억제되며, 안정성이 크게 개선되었다. 탄산염에 카본블랙을 혼합하면 분위기와 상관없이 800 °C 이상의 고온에서 순수 탄산염에 비하여 더욱 현저한 중량 손실이 발생하였다. 또한 카본블랙이 혼합된 탄산염 매개체에서는 중량 손실과 함께 발생하는 주 생성물이 CO₂ 가 아닌 CO 임을 확인할 수 있었다.

이러한 현상을 고출력 SO-DCFC 의 연료극 매개체로서 활용이 기대되고 있는 탄소-탄산염 혼합물의 고온 반응 특성을 해석하기 위하여 탄산염의 열분해 반응과 그 역반응인 재결합 반응, 고온 탄소 가스화 반응, 금속 촉매 탄소 가스화 반응, 탄소-탄산염 가스화 반응을 고려한 반응 기구 모델을 제시하였다. 제시된 반응 모델로부터 탄소 및 탄산염 중량 손실률과 CO 및 CO₂ 생성률을 모델링하였으며, 이를 이용하여 실험 결과를 정성적으로 설명할 수 있었다. 그러나 본 연구 결과만으로는 800 °C 이상의 고온에서 카본블랙과 탄산염의 혼합 매개체로부터 발생하는 중량 손실 중 탄소 가스화 반응과 탄산염 열분해 반응의 상대적인 기여도를 정량적으로 예측하기 어려웠다. 두 반응의 상대적인 속도를 이해하는 것은 향후 DCFC 의 성능 및 안정성을 예측하는데 매우 중요하며, 이를 위하여 후속 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 2011 년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20113020030010).

참고문헌 (References)

- (1) Edison, T. A., 1891, US Patent No. 460,122.
- (2) Jacques, W. W., 1896, US Patent No. 555,511.
- (3) Wolk, R. H., Lux, S., Gelber, S. and Holcomb, R. H., 2007, "Direct Carbon Fuel Cells: Converting Waste to Electricity," Report ERDC/CERL TR-07-32, p. 54.
- (4) Cao, D., Sun, Y. and Wang, G., 2007, "Direct Carbon Fuel Cell: Fundamentals and Recent Developments," *J. of Power Source*, Vol. 167, pp. 250~257.
- (5) 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.
- (6) Yentekakis, I. V., Debenedetti, P. G. and Costa, B., 1989, "A Novel Fused Metal Anode Solid Electrolyte Fuel-cell for Direct Coal-gasification - a Steady-state Model," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 28, pp. 1414~1424.
- (7) Balachov, I. I., Dubois, L. H., Hornbostel, M. D. and Lipilin, A. S., 2005, Presented in Fuel Cell Seminar, Direct Carbon Fuel Cell Workshop, Palm Springs, CA, USA, , Proceedings
online: http://www.fuelcellseminar.com/pdf/Direct_Carbon_Fuel_Cell_Workshop/Balachov_Iouri.pdf.
- (8) Pointon, K., Lakeman, B., Irvine, J., Bradley, J. and Jain, S., 2006, "The Development of a Carbon-air Semi Fuel Cell," *Journal of Power Sources*, Vol. 162, pp. 750~756.
- (9) McPhee, W. A. G., Boucher, M., Stuart, J., Parnas, R. S., Koslowski, M., Tao, T. and Wilhite, B. A., 2009, "Demonstration of a Liquid-tin Anode Solid-oxide Fuel Cell (LTA-SOFC) Operating from Biodiesel Fuel," *Energy & Fuels*, Vol. 23, pp. 5036~5041.
- (10) Jayakumar, A., Vohs, J. M. and Gorte, R. J., 2010, "Molten-metal Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, pp. 10237~10241.
- (11) Yun, U.-J., Jo, M.-J., Lee, J.-W., Lee, S.-B., Lim, T.-H., Park, S.-J. and Song, R.-H., 2013, "Operating Characteristics of a Tubular Direct Carbon Fuel Cell Based on a General Anode Support Solid Oxide Fuel Cell," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 52 (44), pp 15466~15471.
- (12) Nabae, Y., Pointon, K. D. and Irvine, J. T. S., 2008, "Electrochemical Oxidation of Solid Carbon in Hybrid DCFC with Solid Oxide and Molten Carbonate Binary Electrolyte," *Energy Environ Sci*, Vol. 1, pp 148~155.
- (13) 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.
- (14) Jia, L., Tian, Y., Liu, Q., Xia, C., Yu, J., Wang, Z., Zhao, Y. and Li, Y., 2010, "A Direct Carbon Fuel Cell with (Molten Carbonate)/(doped Ceria) Composite Electrolyte," *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 5581~5586.
- (15) Chien, A. C. and Chuang, S. S. C., 2011, "Effect of Gas Flow Rates and Boudouard Reactions on the Performance of Ni/YSZ Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells with Solid Carbon Fuels," *J Power Sources* Vol. 196, pp. 4719~4723.
- (16) Deleebeeck, L. and Hansen, K. K., 2014, "Hybrid Direct Carbon Fuel Cells and their Reaction Mechanisms—a Review," *J Solid State Electrochem*, Vol. 18, pp. 861~882.
- (17) Cooper, J. F. and Selman, J. R., 2012, "Analysis of the Carbon Anode in Direct Carbon Conversion Fuel Cells," *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 19319~19328.
- (18) Varlamov, Y. D., Predtechenskii M. P. and Ulyankin, S. N., 2012, "Interrelation of Anode and Cathode Processes in Electrochemical Carbon Oxidation in a Fuel Cell with

- Molten Carbonate Electrolyte,” *Journal of Engineering Thermophysics*, Vol. 21, pp. 16~27.
- (19) Janz, G. J., Allen, C. B., Bansal, N. P.; Murphy, R.M. and Tomkins, R.P.T., 1979, “Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-component Salt Systems,” Report NSRDS-NBS-61(PT.2).
- (20) Rady, A. C., Giddey, S., Badwal, S. P. S., Ladewig, B. P. and Bhattacharya, S., 2012, “Review of Fuels for Direct Carbon Fuel Cells,” *Energy & Fuels*, Vol. 26, pp. 1471~1488.
- (21) Li, X., Zhu Z., Marco, D. R., Bradley, J. and Dicks, A., 2010, “Evaluation of Raw Coals as Fuels for Direct Carbon Fuel Cells,” *J Power Sources*, Vol. 195 pp. 4051~4058.
- (22) Kapteijn, F., Peer, O. and Moulijn, J. A., 1986, “Kinetics of the Alkali Carbonate Catalysed Gasification of Carbon. 1. CO₂ Gasification,” *Fuel*, Vol. 65, pp. 1371~1378.
- (23) Mckee, D. W., 1982, “Gasification of Graphite in Carbon Dioxide and Water Vapor—the Catalytic Effects of Alkali Metal Salts,” *Carbon*, Vol. 20, pp. 59~66.
- (24) Nagase, K., Shimodaira, T., Itoh, M. and Zheng, Y., 1999 “Kinetics and Mechanisms of the Reverse Boudouard Reaction over Metal Carbonates in Connection with the Reaction of Solid Carbon with metal Carbonates,” *Phys Chem Chem Phys* Vol. 1, pp. 5659~5664.