

직접탄소 연료전지에서 고체 탄소 연료에 따른 전기화학 임피던스 비교 연구

조재민¹ · 엄성용¹ · 이광섭¹ · 안성율² · 김덕줄^{3†} · 최경민³
¹부산대학교 기계공학부 대학원, ²일본 전력중앙연구소, ³부산대학교 기계공학부

A Comparative Study on Electrochemical Impedance Analysis of Solid Carbon Fuels in Direct Carbon Fuel Cell

JAEMIN CHO¹, SEONGYONG EOM¹, GWANGSEOB LEE¹, SEONGYOOL AHN²,
DUCKJOO KIM^{3†}, GYUNGMIN CHOI³

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 >> Direct Carbon Fuel Cell(DCFC) is one of new power generation that the chemical energy of solid carbon can be converted into electrical energy directly. At the high temperature, the electrochemical reaction of the carbon takes place and the carbon reacts with oxygen to produce carbon dioxide as followed overall reaction ($C + O_2 \rightarrow CO_2$). However, in case of using the raw coals as a fuel of DCFC, the volatile matter containing carbon, hydrogen, and oxygen produces at operating temperature. In this study, the electrochemical reaction of Adaro coal was compared with Graphite. This work focused on the electrochemical reaction of two kinds of solid carbon by Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS). The EIS results were estimated by equivalent circuit analysis. The constant phase element(CPE) was applied in Randle circuit to explain an electrode and fuel interface. The correlation between the fuel characteristic and electrochemical results was discussed by elements of equivalent circuit of each fuel.

Key words : Direct Carbon Fuel Cell(직접탄소 연료전지), Electrochemical Reaction(전기화학 반응), Electrochemical Impedance Spectroscopy(전기화학 임피던스 분광법), Equivalent Circuit(등가회로), Constant Phase Element

Nomenclature

λ : wavelength of X-ray, nm

θ_B : bragg angle, °

β : Full Width at Half Maximum(FWHM)

d : distance of parallel planes, nm

t : bulk of crystal lattice, nm

L : inductance, H

R_s : solution(electrolyte) resistance, Ω

Q : constant phase element(CPE), $S \cdot sec^n$

R_{ct} : charge transfer resistance, Ω

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

[접수일 : 2014.11.19 수정일 : 2014.12.26 게재확정일 : 2014.12.31]

Copyright © 2014 KHNES

Q_n : power of Q, ($0 < n < 1$)

C_{dl} : capacitance of electric double layer, F

Subscripts

s : solution

ct : charge transfer

dl : electric double-layer

1. 서 론

직접탄소 연료전지(Direct Carbon Fuel Cell, DCFC)는 고체상의 탄소 연료나 바이오매스 등을 직접 전기화학적으로 산화시켜 에너지를 얻을 수 있는 연료전지이다.¹⁾ 직접탄소 연료전지는 이론적으로 순수한 이산화탄소가 생성되므로 친환경적이며, 다양한 종류의 고체 형태의 탄소연료를 사용할 수 있다는 장점이 있으며, DCFC는 반응 생성물이 이론적으로 순수한 이산화탄소이기 때문에 회수가 매우 용이하다.²⁻⁴⁾ 타 발전 시스템과 비교하였을 때 DCFC는 상당히 높은 효율의 발전 시스템으로 많은 관심을 받고, 다양한 주제로 연구가 이루어지고 있다.⁵⁻⁷⁾

DCFC의 성능은 연료극의 조건과 연료극의 공급되는 연료에 매우 의존적이다. 여러 고체 탄소계 연료 중에서 많은 연구자들이 석탄을 DCFC의 연료로 사용하여 연구하고 있다. 하지만, 석탄은 다량의 탄소뿐만 아니라 300°C이상의 온도에서 가스화 되어 배출되는 휘발분, 회분 등을 함유하고 있는 복잡한 물질이므로,⁸⁾ 전기화학 반응 메커니즘 및 성능 예측이 어렵다. 석탄은 DCFC의 전해질로 이용되는 용용

탄산염에서 촉매의 영향을 보이는 성분(MgO, Fe₂O₃)을 포함하고 있으며⁹⁾, K 및 Ca, Ni 등의 물질은 석탄의 가스화를 촉진시켜 DCFC의 성능에 영향을 미친다.¹⁰⁾ 이러한 고체 탄소 연료에 함유된 불순물들의 촉매반응과 용용탄산염 DCFC의 성능과의 관계를 임피던스 분광법을 통하여 연구된바 있다.¹¹⁾

본 연구에서는 성분이 다른 두 가지 연료를 선정하여 직접탄소 연료전지의 성능을 평가하였으며, 연료극에서 발생하는 전기화학 반응을 Impedance equivalent circuit 분석을 통하여 각 반응 특성을 비교 분석하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 연료의 선정

본 연구에서는 직접탄소 연료전지의 연료별 성능 및 전기화학 반응 특성 분석을 위하여 아역청탄인 Adaro 탄을 이용하였고, 대조군으로 대부분 고정탄소로 구성된 흑연을 사용하였다. 사용된 연료는 Elementar Anaysen System(KBSI Busan Center Korea)을 이용하여 원소분석을 수행하였고, 공업분석은 American Society for Testing and Materials(ASTM) 규격에 따라 이루어졌으며 TGA 701(LECO, USA) 장비가 이용되었다. 각 연료별 공업 분석 및 원소 분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

2.2 연료 특성 분석

고체 탄소 연료는 직접탄소 연료전지의 고온의 작

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
Adaro 탄	47.99	50.20	1.8	71.2	5.27	18.93	1.28	0.03
흑연	1.06	98.76	0.18	95.27	0.93	1.42	0.43	0.38

동온도(600°C 이상)에서 열반응을 한다. 각 연료의 열반응 특성을 조사하기 위하여 열중량 분석장비 Q-50(TA Instrument, USA)을 사용하여 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis)를 수행하였다. 실험에 사용된 각 연료량은 20mg이며, Ar 가스를 100ml/min의 유량으로 공급하였다. 상온에서 30°C까지 가열한 후 1분 동안 등온상태를 유지하였고, 10°C/min의 승온 속도로 900°C까지 가열하면서 열 반응 실험을 수행하였다.

연료의 표면적 및 기공의 특성을 조사하기 위해 Brunauer Emmett Teller(BET) 방정식을 적용한 기체 흡착장치인 ASAP 2020(Micromeritics Co. USA)를 사용하여 질소 가스의 흡착 특성 실험을 수행하였다. 흡착실험과 탈착실험은 각각 $P/P_0 = 0.05 \sim 0.95$ 와 $0.95 \sim 0.1$ 의 범위에서 수행하였다. 비표면적은 BET 흡착 등온식을 이용하여 $P/P_0 = 0.05 \sim 0.2$ 의 결과 값을 이용하여 계산하였다.

각 연료의 물리적 구조를 조사하기 위하여 X-Ray 회절 분석(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. 산란결과를 통해 결정입자의 크기를 결정하기 위하여 Bragg 식 (1)과 Scherrer 식 (2)을 사용하였다.¹²⁾

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 λ 는 X-Ray의 파장, d 는 결정격자의 면 간격, θ 는 X-Ray의 격자면에 대한 회절각, t 는 결정입자의 크기, θ_B 는 Bragg 각, β 는 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)을 나타낸다.

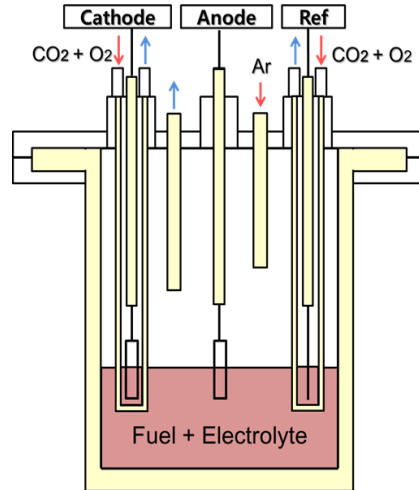


Fig. 1 Schematic of Direct Carbon Fuel Cell System

2.3 직접탄소 연료전지 구성 및 실험 방법

본 연구에서 사용된 연료전지 시스템은 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.^{13,14)} 연료전지 시스템에는 3개의 백금(Pt)전극이 사용되었으며, 산화극(Anode)과 환원극(Cathode)은 유효 면적 1.0cm^2 의 얇은 판의 형태로 제작되었으며, 기준극(Reference)은 직경 0.5mm의 와이어로 제작되었다. 각 전극에서 발생하는 전기화학적 산화반응은 VersaSTAT3(Princeton Applied Research, USA)를 사용하여 측정하였다. 전해질은 탄산리튬(Li_2CO_3)과 탄산칼륨(K_2CO_3)을 혼합하여 사용하였고, 전해질의 혼합비율은 가장 낮은 녹는점을 가지는 몰비율 62:38로 혼합하였다.¹⁵⁾ 혼합된 전해질은 각각의 연료와 함께 산화극으로 공급하였다. 실험 계측은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 온도 상승률로 650°C 및 700°C 의 온도조건에서 이루어졌다. 작동온도 이전까지 연료의 연소를 방지하기 위하여 아르곤 가스 $200\text{cc}/\text{min}$ 를 공급하였고, 연료와의 접촉을 차단하기 위해 알루미늄 튜브를 설치한 환원극과 기준극에는 이산화탄소 가스를 $50\text{cc}/\text{min}$ 공급하였다. 작동온도에 도달하면 이산화탄소와 산소 가스를 2:1의 몰비율로 혼합하여 각각 $50\text{cc}/\text{min}$ 를 공급하였다.

2.3.1 전기화학 반응 특성 계측

연료전지의 성능은 전류밀도와 전력밀도로 나타냈으며, 선형 훔음 전압-전류법(Linear Sweep Potentiometry)을 이용해 개회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV)로부터 반응이 종료되는 0V까지 0.1V/s으로 전류를 계측하였다. 계측된 결과값에 Anode의 겉보기 표면적으로 나누어 전류 밀도와 전력밀도를 계산하였다.

2.3.2 전기화학 임피던스 분광법

전기화학 임피던스 분광법은 교류신호를 받아 주파수에 따른 시스템의 응답특성을 계측하는 방법이다. 연료의 물리적, 화학적 특성이 시스템에 미치는 영향을 분석하는데 등가회로를 사용하였다. 시스템의 물리적 특성에 따라 주파수별 응답특성이 변하게 되며, 계측된 임피던스 스펙트럼을 통하여 전기화학 반응에 관한 정보를 얻을 수 있다.¹⁶⁾ 계측은 100kHz ~ 0.1Hz의 주파수 범위에서 이루어졌으며, 측정 결과는 ZSimpWin을 사용하여 전해질 저항, 전극 표면의 전기이중층 정전용량 등으로 구성하는 임피던스로 모사하였다.

3. 결 과

3.1 열중량 분석

연료의 열분해 반응 특성을 조사하기 위해 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis)을 수행하였고, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 흑연의 경우에는 수분과 휘발분을 거의 포함하지 않으며, 900°C까지 질량 변화가 거의 나타나지 않았다. 이와 달리 Adaro 탄은 100°C부근까지 수분증발로 인한 무게감소와 대략 300°C ~ 500°C의 온도 범위에서 열분해 반응으로 배출된 휘발분으로 인한 무게 변화가 관찰되었다. 본 연구에서 적용된 작동온도 조건 650°C과 700°C에서

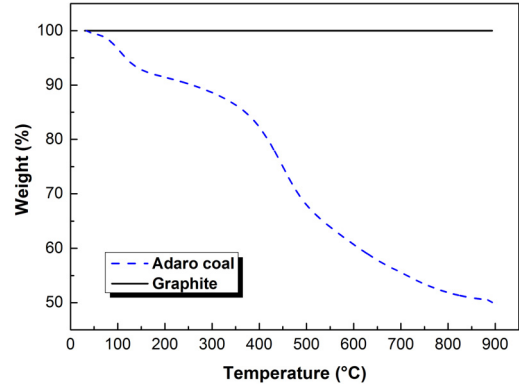


Fig. 2 The results of Thermogravimetric Analysis of Adaro coal and Graphite

Table 2 Gas adsorption characteristics of fuels

	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	D_{pore} (\AA)
Adaro 탄	0.7968	0.002409	159.327
Adaro 촉	212.2973	0.118518	42.899
흑연	1.3578	0.002993	176.03

는 흑연의 경우 무게감소가 크게 없는 반면 Adaro 탄의 경우에는 휘발분의 방출이 크게 발생하였다. 이와 같은 Adaro 탄의 열분해 반응 특성이 연료전지 내부의 전기화학 반응에 영향을 줄 것으로 생각된다.¹⁷⁾

3.2 연료 특성 분석 결과

Adaro 탄과 흑연의 비표면적 및 기공 체적, 그리고 기공의 크기를 분석하기 위하여 질소 가스 흡착 실험을 수행하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 열중량 분석을 통해서 휘발성분이 많은 Adaro 탄은 DCFC의 작동 조건에서 열분해 반응을 통해 탈휘발화가 일어난다는 것을 확인하였다. 따라서, 작동온도에서의 연료 특성을 분석하기 위하여 동일한 온도 조건으로 Adaro 촉을 제작하여 원탄과 비교하였다. Table 2에서 나타나듯이 Adaro 탄의 표면적은 흑연과 비교하여 작은 것을 알 수 있지만, 촉의 상태에서는 기공 체적이 49배 증가하였고, 기공의 지름이 1/3 가량으로 감소하였으며, 이러한 결과로 비표면적이

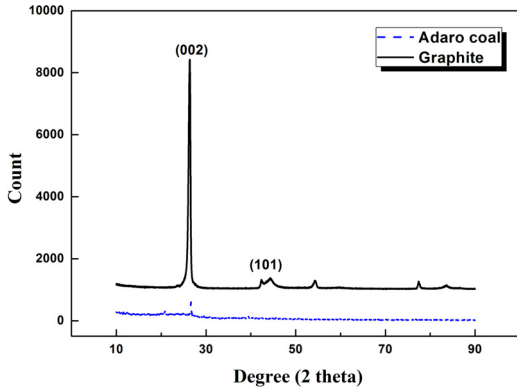


Fig. 3 XRD patterns of Adaro coal and Graphite

200배 이상 크게 증가하였다.

연료의 구조 분석을 위해서 수행한 X-Ray Diffraction 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 두 연료의 pattern을 비교해보면 흑연과 Adaro 탄 모두 (002)에서 peak를 보임을 알 수 있는데, 이는 두 고체 탄소연료가 같은 결정 구조를 가진다는 것을 의미한다. 하지만, (002) peak에서 큰 높이 차이를 보이는데, 이는 같은 결정 구조를 가지지만 결정화 정도에서 큰 차이가 있다는 것을 보여준다. 흑연의 경우는 대부분 결정립의 구조를 띄고 있으며, Adaro 탄과 비교하여 작은 크기의 결정 입자를 가진다. XRD patterns 결과로 통해 결정화도가 낮을수록 탄소 성분이 쉽게 반응할 수 있으므로 Adaro 탄의 경우 더 좋은 전기화학 반응이 이루어질 것으로 예상된다.¹⁸⁾

3.3 전기화학반응 특성

3.3.1 전기화학 반응 특성 계속

직접탄소 연료전지의 성능 평가는 650°C 와 700°C 에서 수행되었고, 측정된 결과는 전류밀도와 전력밀도를 통해 나타내었다. Fig. 4의 OCV 결과를 보면 각각 흑연은 0.81V, Adaro 탄은 1.05V이고, 동일한 전류 밀도에서 전위를 비교하였을 때 Adaro 탄이 높음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Adaro 탄의 열분해

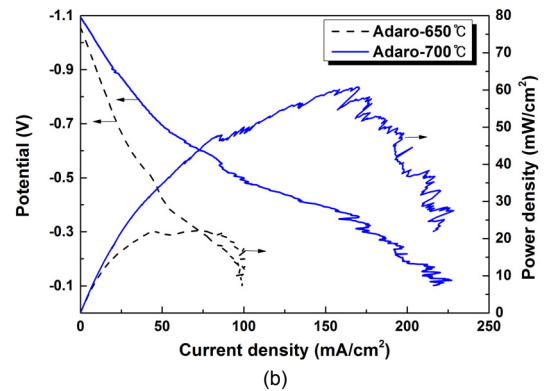
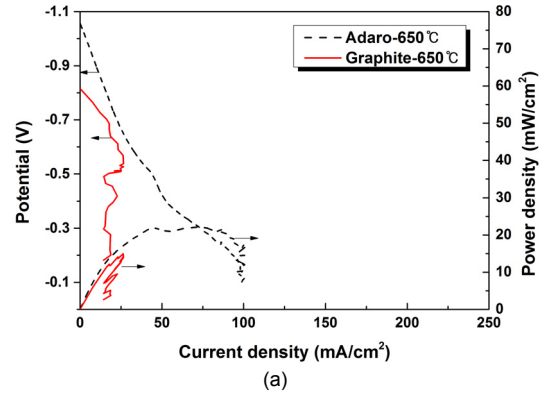


Fig. 4 The i-V curves and i-P curve of the cell a) fuel effect on the performance at 650°C b) temperature effect on the performance at 650°C and 700°C

과정을 통해 생성된 가스 성분들이 DCFC 성능 향상에 영향을 미치기 때문이다.¹⁹⁾ 또한, 흑연은 결정질의 구조로 이루어진 특성 때문에 높은 전류밀도에서 전위를 유지하지 못하고, 전류밀도 20mA/cm²에서 급격한 전위 감소가 발생한다. 생성된 가스들과 비결정질 구조, 넓은 비표면적과 같은 연료특성으로 Adaro 탄의 최대전력밀도는 22.1mW/cm²이고 이는 흑연의 최대전력밀도 15.3mW/cm²보다 45% 성능 향상을 관찰할 수 있다.

3.3.2 전기화학 임피던스 분광법

흑연과 Adaro 탄의 전기화학 반응을 보다 자세히 비교하기 위하여 Electrochemical Impedance Spectro-

scopy(EIS)를 사용하였다. EIS는 OCV에서 계측되었으며 측정결과는 Nyquist 도시법으로 Fig. 6에 나타내었다. Nyquist 그래프를 보면 실수축과 만나는 지점의 값이 전해질의 저항(R_s)을 뜻한다. Adaro 탄의 경우 흑연보다 저항값이 약 0.2Ω 더 크게 나타났다. 열분해 과정에서 탄소로 구성된 흑연과 달리 상대적으로 ash성분을 많이 포함한 Adaro 탄이 불순물을 생성하였고 이 결과로 전해질의 이온전도성을 방해하여 저항을 증가시켰음을 나타낸다. 하지만 이러한 저항은 다른 저항요소보다 저항값이 작아 성능 결과에 거의 영향을 미치지 않는다.

3.3.3 등가회로 분석

계측된 임피던스 결과는 ZSimpWin 소프트웨어를

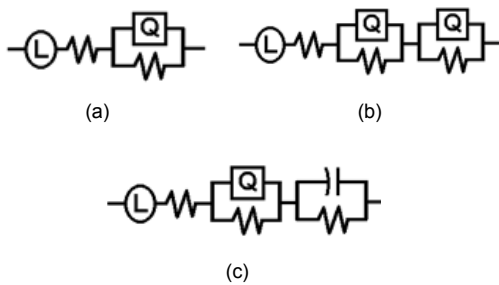


Fig. 5 Equivalent circuit of fuels a) Graphite 650°C b) Adaro coal 650°C c) Adaro coal 700°C

이용하여 등가회로로 모사하여 분석을 수행하였다. 각 연료의 등가회로와 등가회로를 구성하는 변수들의 값은 각각 Fig. 5와 Table 3에 나타내었다. 등가회로는 R_s, Q, R_{ct}, C_{dl} 로 구성되는데, 각 요소는 전해질 저항, 확산, 전하이동 저항, 이중층 커패시터를 의미한다.

흑연은 삼-전극 시스템에서 전해질 저항과 하나의 Q-R만으로 등가회로가 구성되며, 이는 작동온도에서 가스의 영향이 거의 없는 흑연결과와 일치함을 알 수 있다.²¹⁾ Adaro 탄의 등가회로는 전하이동 및 확산을 의미하는 Q-R 두개가 직렬로 연결됨을 볼 수 있는데, 이는 기체 연료를 사용하는 고온형 연료전지에서 사용되는 등가회로와 유사하다.²⁰⁾ 석탄 물성과 임피던스 결과 비교를 통하여 생성된 가스의 영향으로 흑연과 등가 회로 모델이 다를 수 있다.

전극과 연료계면을 나타내는 첫 번째 Q-R²²⁾에서 차이가 나타났다. R_{ct} 는 계면에서의 전달저항을 뜻하며 그래프 상에서 반원모양의 그래프의 실수축과 만나는 두 점 사이의 거리를 뜻한다. Fig. 6에서 Adaro 탄의 결과를 보면 고주파수 영역에서부터 100Hz 근처의 변곡점까지의 첫 번째 반원이 상당히 작은 반면 흑연의 경우 반원의 크기가 Adaro 탄의 첫 번째, 두 번째 반원을 합친 것보다 훨씬 큰 하나의 반원을

Table 3 Parameters of Equivalent circuit of Fuels

Sample	흑연			Adaro 탄					
	650°C			650°C			700°C		
Temperature	650°C			650°C			700°C		
chi-squared	3.39E-4			3.38E-4			1.30E-4		
Parameter of equivalent circuit	parameter	value	error	parameter	value	error	parameter	value	error
	L(H)	2.901E-7	3.198	L(H)	3.333E-7	4.478	L(H)	4.074E-7	3.571
	$R_s(\Omega)$	0.3137	0.898	$R_s(\Omega)$	0.5547	0.9539	$R_s(\Omega)$	0.3528	1.109
	Q(S·sec ⁿ)	0.0146	2.669	Q1(S·sec ⁿ)	0.02984	8.194	Q1(S·sec ⁿ)	0.0148	5.970
	Q_n	0.5706	0.677	Q_{n1}	0.8137	5.843	Q_{n1}	0.5563	1.308
	$R_{ct}(\Omega)$	26.18	9.814	$R_{ct1}(\Omega)$	3.804	10.42	$R_{ct1}(\Omega)$	3.407	1.717
				Q2(S·sec ⁿ)	0.0182	15.3	$C_{dl}(F)$	9.71E-4	7.212
				Q_{n2}	0.6003	3.431	$R_{ct2}(\Omega)$	0.2698	6.823
			R_{ct2}	1.352	16.08				

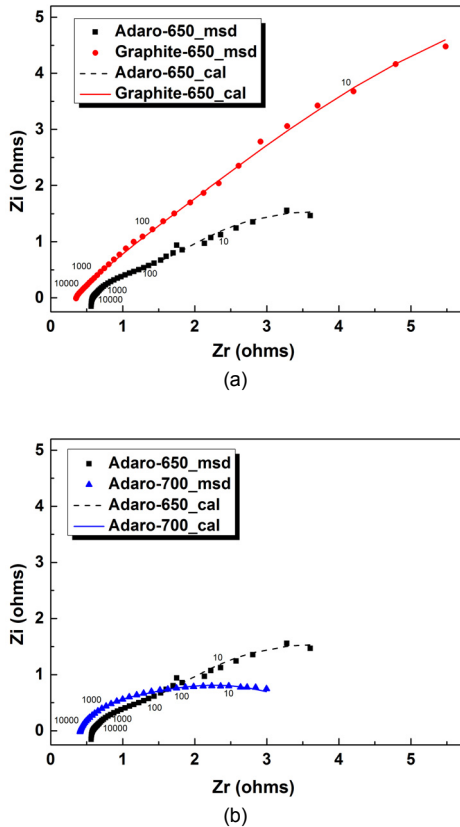


Fig. 6 Comparison of measured and fitted impedance spectra a) Adaro coal and Graphite at 650°C b) Adaro coal at 650°C and 700°C

그렸다. Table 3의 결과를 보면 흑연의 R_{ct} 값이 Adaro 탄의 R_{ct} 보다 4배가량 큰 것을 확인 할 수 있다. Q_n 은 1에 가까울수록 계면에서 커패시터의 거동을 보이는 것을 의미한다. Adaro 탄의 n_1, n_2 값을 보면 흑연의 n 값보다 1에 가까운 값을 가진다. Adaro 탄의 경우 전극과 전극에 접촉하는 연료사이의 계면 반응이 흑연의 경우보다 더 고르게 분포한다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 열분해 반응으로 발생한 H_2 , CH_4 , CO 등의 전기화학적으로 산화가 가능한 가스들의 배출로 인하여 계면에서의 반응을 보다 고르게 분포하게 만들었다고 볼 수 있다. 작동 온도가 상승함에 따라 연료전지의 성능이 보다 높게 나온 것과 더불어 EIS결과에 적용되는 등가회로 요소도 다르게 나타났다. 700°C 조건에서는 연료간의 접촉 계면을

뜻하는 두 번째 Q-R에서 Q가 C_{dl} 로 바뀌면서 CPE의 거동을 보이던 연료간의 계면에서 반응이 커패시터의 거동이 적용되었다. 작동온도가 700°C일 때 R_s 의 값이 약 0.19감소하였다. 이것은 작동온도의 상승으로 전해질에서의 이온전도성 향상 때문으로 보여진다.²³⁾ 전극과 연료의 접촉 계면에서의 R_{ct1} 값은 오히려 증가하였으나, 연료간의 접촉 계면에서의 R_{ct2} 의 값이 크게 감소하여 반응 전체에 지배적으로 영향을 주었다. 이는 Fig. 6를 보면 연료간의 계면을 의미하는 저주파수 부분에서 반원이 작은 것을 통해 확인할 수 있다. 이러한 결과는 700°C 조건에서 발생하는 Boudouard 반응으로 인하여 연료에 존재하는 탄소와 반응생성물인 CO_2 가 연료로 사용되는 CO 로 전환되면서 연료사이의 계면에서의 반응분포가 더욱 넓게 퍼졌다고 볼 수 있다.

4. 결론

- 1) 생성된 가스들과 비결정질 구조, 넓은 비표면적과 같은 연료 특성으로 Adaro 탄의 최대전력밀도는 $22.1mW/cm^2$ 이고 이는 흑연의 최대전력밀도 $15.3mW/cm^2$ 보다 45% 성능 향상을 관찰할 수 있다.
- 2) Adaro 탄의 경우 열분해 반응으로 발생한 가스의 영향으로 반응계면이 더욱 고르게 분포하고 이는 흑연의 등가회로와의 두 번째 Q-R의 유무로 나타난다.
- 3) 작동온도가 상승함에 따라 연료전지의 성능 향상과 더불어 생성가스들과 전극간의 접촉 계면을 의미하는 두 번째 Q-R의 CPE가 커패시터의 거동을 나타낸다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음

References

1. 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
2. D. Cao, Y. Sun, and G. Wang, "Direct carbon fuel cell : Fundamentals and recent developments", *Journal of Power Source*, Vol.167, 2007, p. 250.
3. 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.
4. S. Campanari, M. Gazzani, and M. C. Romano, "Analysis of Direct Carbon Fuel Cell Based Coal Fired Power Cycles With CO₂ Capture", *J. Eng. Gas Turbines Power* Vol. 135, 2012, 011701.
5. J. F. Cooper, J. R. Selmanb, "Electrochemical Oxidation of Carbon for Electric Power Generation: A Review", *The Electrochemical Society*, Vol. 19, 2009, pp. 15-25.
6. S. C. Lee, C. H. Kim, M. G. Hwang, M. S. Kim, K. B. Kim, C. H. Joen, and J. H. Song, "Measurement and Analysis of Coal Conversion Efficiency for a Coal Recirculating Fuel Cell Simulator." *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, vol. 23, 2012, pp. 503-512.
7. J. F. Cooper, J. R. Selman, "Analysis of the carbon anode in direct carbon conversion fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 37, 2012, pp. 19319-19328.
8. H. J. Ryu, Y. J. Kim, Y. S. Park, and M. H. Park, "Reaction Characteristics of Coal and Oxygen Carrier Particle in a Thermogravimetric Analyzer." *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, vol. 22, 2011, pp. 213-222.
9. X. Li, Z. Zhu, R. De Marco, J. Bradley, and A. Dicks, "Evaluation of raw coals as fuels for direct carbon fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, 2010, pp. 4051-4058.
10. Li C, Shi Y and Cai N. "Performance improvement of direct carbon fuel cell by introducing catalytic gasification process", *Journal of Power Sources* Vol. 195, 2010, pp. 4460-4466.
11. W. Hao, X. He, Y. Mi, "Achieving performance in intermediate temperature direct carbon fuel cells with renewable carbon as a fuel source", *Applied Energy*, Vol. 135, 2014, pp. 174-181.
12. B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, 3rd, pp. 95~170.
13. S. Y. Ahn, S. Y. Eom, Y. H. Rhie, Y. M. Sung, C. E. Moon, G. M. Choi, and D. J. Kim, "Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell(DCFC) system", *Applied Energy*, Vol. 105, 2013, pp. 207-216.
14. S. Y. Ahn, S. Y. Eom, Y.H. Rhie, Y. M. Sung, C. E. Moon, G. M. Choi, and D. J. Kim, "Application of refuse fuels in a direct carbon fuel cell system", *Energy*, Vol 51, 2013, pp. 447-456.
15. W. H. A. Peelen, K. Hemmes, J. H. W. de Wit, "Competitive 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, 1999, pp. 39-45.
16. J. R. Macdonald, E Barsoukov, "Impedance Spectroscopy theory, experiment, and applications", John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2005.
17. Y. H. Rhie, S. Y. Eom, S. Y. Ahn, G. M. Choi, and D. J. Kim, "Effect of thermal decomposition products of coal on anodic reactions in direct carbon fuel cells", *Journal of Mechanical Science Technology*, Vol. 28, 2014, pp. 3807-3812.
18. X. Li, Z. Zhu, R. D. Marco, A. Dicks, J. Bradley, S. Liu, and G. Q. Lu, "Factors That Determine the Performance of Carbon Fuels in the Direct Carbon Fuel Cell", *Industrial &*

- Engineering Chemistry Research, Vol. 47, 2008, pp 9670-9677.
19. S. Y. Eom, S. Y. Ahn, Y. H. Rhie, K. J. Kang, Y. M. Sung, C. E. Moon, G. M. Choi, and D. J. Kim, "Influence of devolatilized gases composition from raw coal fuel in the lab scale DCFC (direct carbon fuel cell) system", Energy, Vol. 74, 2014, pp.734-740.
 20. Y. Lin, Z. Zhan, J. Liu, and S. A. Barnett "Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel." Solid State Ionics Vol. 176, 2005, pp. 1827-1835.
 21. S. Klink, D. Höche, F. L. Mantia, and W. Schuhmann "FEM modelling of a coaxial three-electrode test cell for electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries." Journal of Power Sources 240 (2013): 273-280.
 22. A. C. Rady, S. Giddey, A. Kulkarni, S. P. Badwal, and S. Bhattacharya, "Degradation Mechanism in a Direct Carbon Fuel Cell Operated with Demineralised Brown Coal", Electrochimica Acta, 143, 2014, pp. 278-290.
 23. L. Deleebeeckz, and K. Kammer Hansen "HDCFC Performance as a Function of Anode Atmosphere (N₂-CO₂).", Journal of The Electrochemical Society 161.1, 2014, pp F33-F46.