

## SS5B : 차세대 SOFC 연구주역

### SS5B-1 | 중간상 용출을 통한 산소반응 촉매특성 향상

박광호<sup>1</sup>, 조민경<sup>1</sup>, \*박준영<sup>1</sup>

<sup>1</sup>세종대학교

다량의 탄소 배출로 인한 온실 효과가 증가함에 따라, 지구 전역으로 탄소배출을 줄이기 위한 신재생에너지 기술 개발이 급속도로 진행되고 있다[1]. 이 중에서도 수소를 활용하는 디바이스는 무탄소 배출로 인해 큰 관심을 받고 있으며, 다양한 에너지 장치 중 수소 연료전지가 대안으로 떠오르고 있다. 현재 기술성숙도가 높은 알칼라인 연료전지(AFC)나 고분자전해질 연료전지(PEMFC)는 상온 ~80°C 구동이 가능하여 기술 접근성이 용이하여, 차세대 주력 신재생에너지원으로 떠올랐으나 낮은 효율과 높은 가격의 귀금속계 촉매를 사용해야 한다는 점으로 상용화에 큰 어려움을 겪고 있다[2]. 따라서, 최근 많은 기업들이 시장에서 가격 경쟁력, 기술 우위를 선점하기 위해 산화물계 연료전지에 지속적인 투자와 관심이 이루어지고 있다. 현재 상용화를 진행 중인 산화물계 연료전지는 고체산화물 연료전지(SOFC)로, 비귀금속계 촉매를 사용할 수 있으며, 고온 작동으로 인한 높은 효율과 성능을 기대할 수 있다는 장점을 가지고 있다[3]. 다만 700~1000°C의 높은 온도로 인해, 구성 컴포넌트들의 열화 및 스택 재료 및 밀봉 문제들과의 호환 문제가 발생하고 있다[4]. 따라서 위 디바이스들의 단점을 모두 상회할 수 있는 디바이스로, 현재는 프로톤세라믹 연료전지(PCFC)가 높은 가능성으로 수면 위로 떠오르고 있다. 프로톤세라믹 연료전지는 작동온도가 450~700°C로, 더 높은 내구성을 기대할 수 있는 것은 물론, 기존의 사용되는 스택 컴포넌트 및 밀봉재의 선택 범위가 훨씬 넓어 가격 경쟁력에서 훨씬 더 우위를 가질 수 있다[5]. 다만 프로톤 세라믹 연료전지 역시 개선점이 존재하는데, 이는 중저온에서도 높은 촉매 성능을 갖는 산화물계 공기극 개발이다. 일반적으로 700°C 이상에서는 전해질 및 전극 소재들이 높은 촉매적 성능을 가져, 기존의 저온형 연료전지 대비 높은 성능을 가지나 그 이하의 온도에서는 반응 생성물로 발생하는 물(H<sub>2</sub>O)의 배출이 어렵고, 산화물의 촉매적 성능이 떨어져 성능 저하가 쉽게 일어나기에 이를 극복 가능한 공기극 소재 개발이 불가피하다[6]. 이에 따라, 본 연구팀은 기존 공기극들의 한계를 뛰어넘어 특정 조건에서, 표면에 나노입자들을 용출시켜 공기극 표면에 반응 표면적을 크게 증가시키고, 중저온 영역에서도 높은 촉매적 성능을 유지할 수 있는 방법을 고안하였다. 산화물 형태의 나노입자는 촉매적 성능을 증가시킬 뿐 아니라, 금속 형태로 용출되는 방식에 비해 훨씬 더 안정화된 구동을 할 수 있다. 결과적으로 나노입자의 출현으로 인한 촉매 성능 증가뿐만 아니라, 전극 뼈대(backbone) 자체의 산소 및 프로톤의 흡착력을 크게 유도할 수 있어, 용출된 나노입자와 더불어 연료전지 및 수전해 반응에 큰 기여를 할 수 있음을 다양한 실험 방법들로 확인하였다. References: [1] Li, T., Rabuni, M. F., Kleiminger, L., Wang, B., Kelsall, G. H., Hartley, U. W. & Li, K., A highly-robust solid oxide fuel cell (SOFC): simultaneous greenhouse gas treatment and clean energy generation, *Energy & Environmental Science*, 9, 3682-3686 (2016). [2] Arshad,

A., Ali, H. M., Habib, A., Bashir, M. A., Jabbar, M. & Yan, Y., Energy and energy analysis of fuel cells: A review, *Thermal Science and Engineering Progress*, 9, 308-321 (2019). [3] Kannan, R., Singh, K. Gill, S., Furstenhaupt, T. & Thangadurai, V., Chemically Stable Proton Conducting Doped BaCeO<sub>3</sub> -No More Fear to SOFC Wastes, *Scientific Reports*, 3, 2138 (2013). [4] Chen L., Yang, Z., Jha, B., Xia, G. & Stevenson, J. W., Clad metals, roll bonding and their applications for SOFC interconnects, *Journal of Power Sources*, 152, 40-45 (2005). [5] Dubois, A., Ricote, S. & Braun, R. J., Comparing the Expected Stack Cost of Next Generation Intermediate Temperature Protonic Ceramic Fuel Cells with Solid Oxide Fuel Cell Technology, *ECS Transactions*, 78, 1963 (2017). [6] Park, K., Bae, H., Kim, H., -K., Choi, I., -G., Jo, M., Park, G., -M., Asif, M., Bhardwaj, A., Lee, K. -S., Kim, Y., -C., Song, S., -J., Wachsmann, E. D., Park, J., -Y., Understanding the Highly Electrocatalytic Active Mixed Triple Conducting Na<sub>x</sub>Ca<sub>3-x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9-δ</sub> Oxygen Electrode Materials, *Advanced Energy Materials*, 13, 2202999 (2023).

### SS5B-2 | CeO<sub>2</sub>-modified Proton-conducting Electrolysis Cells for the High Product Selectivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Co-electrolysis

의원준<sup>1</sup>, \*한정우<sup>2</sup>

<sup>1</sup>포항공과대학교, <sup>2</sup>서울대학교

The process of co-electrolyzing CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to synthesize hydrocarbon fuels through proton-conducting electrolysis cells (PCECs) stands as a noteworthy technique for effective CO<sub>2</sub> use. Yet, the straightforward synthesis of hydrocarbon fuels via PCECs presents significant challenges, and the mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation during electrolysis is still unclear. Nonetheless, recent studies have demonstrated surface engineering strategy as an effective strategy for promoting CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O co-electrolysis to produce CH<sub>4</sub> using PCECs. In this study, we employed density functional theory calculations to model CeO<sub>2</sub> and BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZCYYb) surfaces and investigate the impact of CeO<sub>2</sub> surface deposition on BZCYYb for promoting CH<sub>4</sub> production from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O co-electrolysis. Our results demonstrate that the decorated CeO<sub>2</sub> layer with high oxygen vacancy formation energy can facilitate proton transfer and modulate the adsorption of reactants during the hydrogenation process, thereby accelerating CH<sub>4</sub> production. These findings provide valuable insights for the rational design of high-performance catalysts for

various electrochemical devices.

### SS5B-3 | LSM-YSZ 수전해전지에서 공기극과 전해질 사이 계면의 박리 초기 구조적 열화 연구

최하늘<sup>1,2</sup>, 신지수<sup>2</sup>, 연창호<sup>3,5</sup>, 박선영<sup>1</sup>, 이종호<sup>1,4</sup>, 이찬우<sup>5</sup>, 박진우<sup>1</sup>, 윤경중<sup>1,4</sup>, \*장혜정<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>연세대학교, <sup>2</sup>한국과학기술연구원, <sup>3</sup>고려대학교, <sup>4</sup>과학기술연합대학원대학교, <sup>5</sup>한국에너지기술연구원

물 전기 분해는 탄소 배출 제로를 달성하기 위한 가장 이상적인 방법으로, 다양한 전해분해기 (electrolyzer) 중에서 고온에서 작동하는 고체산화물수전해전지(SOEC)가 가장 효율적으로 깨끗한 수소를 생산하는 유망한 차세대 기술입니다. 그러나 공기극의 박리로 인한 빠른 열화로 인해 장기간 운전 및 상용화에 어려움이 있습니다. 이러한 열화 원인을 규명하기 위한 노력이 많이 이루어졌지만, 계면의 복잡성 때문에 여전히 명확하지 않습니다. 본 연구에서는 공기극과 전해질 사이의 계면에서 박리가 시작되는 초기 단계에서 발생하는 물리적 및 화학적 변화를 구조적으로 관찰하기 위해 투과전자현미경(TEM)과 밀도범함수이론(DFT)을 활용하였습니다. 특히, SOEC 운전 중에, 산소 이온이 국부적으로 축적되며, 이에 따라 이방성 격자 변형, 응력 및 아결정립 형성, 나노 포어 생성 등의 과정을 시각적으로 확인하였습니다. 이러한 이전에 발견되지 않은 구조적 변화는 향후 개발을 위한 새로운 지침을 제공할 수 있습니다.

### SS5B-4 | Enhanced oxygen surface activity of perovskite oxides by alkaline earth metal oxide infiltration: Sr(Ti,Fe)O<sub>3-δ</sub> as case-study

KIM Hyunseung<sup>1</sup>, SEO Han Gil<sup>2</sup>, \*TULLER Harry L.<sup>2</sup>, \*JUNG WooChul<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Korea Advanced Institute of Science and Technology,

<sup>2</sup>Massachusetts Institute of Technology

Perovskite-type oxides that exhibit both electronic and ionic conductivity are currently being extensively researched as potential cathode materials for solid oxide fuel cells (SOFCs). The oxygen reduction reaction on the cathode often limits the overall performance of the fuel cell. The surface oxygen exchange coefficient ( $k_{chem}$ ), the rate at which oxygen can exchange between the solid surface and the surrounding gas atmosphere, is a key parameter in describing the electrocatalytic activity of cathode materials. As such, there is significant interest in developing methods for improving  $k_{chem}$ . Recently, it was proposed that the acidity of infiltrated oxides serves as a sensitive descriptor of oxygen exchange kinetics in mixed conducting (Pr, Ce)O<sub>2-δ</sub>. Basic oxides such as Li<sub>2</sub>O and CaO have been found to increase  $k_{chem}$  by as much as orders of magnitude, reportedly by increasing the surface electron concentration of the mixed conducting oxide. This

points to surface infiltration as a highly promising new strategy for enhancing the activity of SOFC cathodes more generally. However, to date, the infiltration of basic oxides onto the surfaces of perovskite-structured oxides has been largely overlooked. In this study, we investigate the effect of CaO infiltration on the surface oxygen exchange kinetics of the perovskite oxide SrTi<sub>1-x/100</sub>Fe<sub>x/100</sub>O<sub>3-δ</sub> (STF) (x = 35, 50, 80). We examine how Fe concentration, with higher work functions and electron densities are affected by CaO infiltration. As we demonstrate, after reaching a certain level of infiltration, measured  $k_{chem}$  values tend to converge, while their un-infiltrated values differed by more than an order of magnitude. These results suggest that CaO infiltration has an enhanced value for STF compositions with lower Fe levels, known to have superior chemical/mechanical stability, but poorer surface activity than the material with higher Fe levels.

### SS5B-5 | ZnO를 소결조제로 첨가한 BaCe<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.75</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>의 프로톤 전도성 연구

김혜원<sup>1,2</sup>, 윤경식<sup>1</sup>, 문주호<sup>2</sup>, \*유지행<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원, <sup>2</sup>연세대학교

In recent years, there has been a growing recognition of the environmental advantages associated with fuel cells. Yttrium-doped barium cerium zirconate has emerged as a prominent candidate among potential solid oxide fuel cell electrolytes due to its remarkable characteristics. These include exceptional proton conductivity in the intermediate temperature range, enabling cost-effective solid-oxide fuel cell (SOFC) performance, as well as exceptional chemical stability. Nevertheless, there remain unresolved questions concerning the understanding of how sintering additives may affect proton conductivity within this material, with a particular focus on proton concentrations and defect chemistry. In this study, we employed thermogravimetry (TG) to evaluate the equilibrium constants related to the water incorporation reaction within Ba(Zr<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.1</sub>)Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> containing various ZnO contents. This investigation was conducted within the temperature range of 300°C to 800°C while maintaining a water partial pressure of 0.031 atm. The observed proton uptake exhibited a distinct decrease as the ZnO content increased. This phenomenon can be attributed to the incorporation of Y into the Ba site of the perovskite lattice and the subsequent formation of a second phase, which is consumed by ZnO. These factors collectively lead to a reduction in the effective acceptor concentration.