

X-Twice

# Proton Ceramic Electrolysis Cell에 쓰이는 PBSCFO 전극의 산소/수소 이온 전도 특성 및 OER 촉매 특성 연구

유종석, 홍광석, 장규환, 김지수

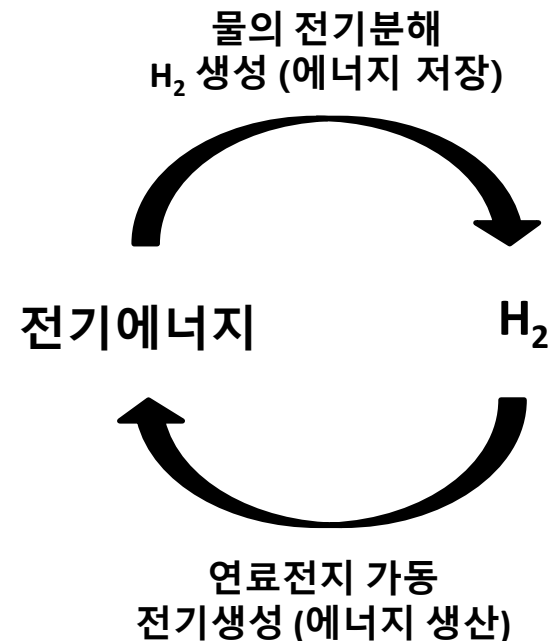
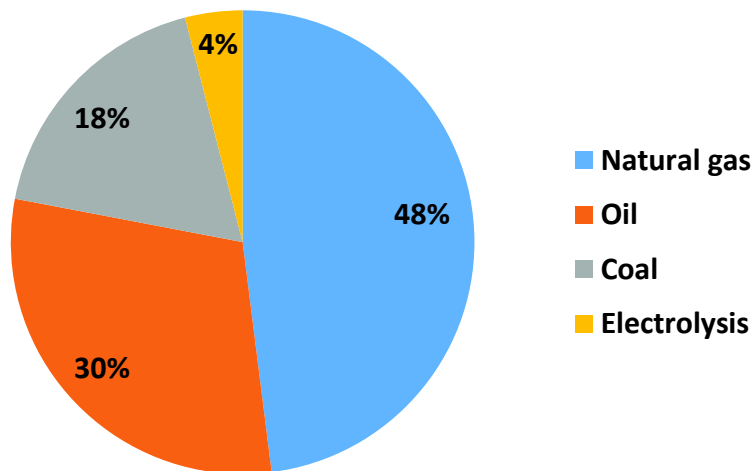
서울시립대학교 화학공학과

2020.11.04

# Introduction

- Environmentally friendly H<sub>2</sub> production

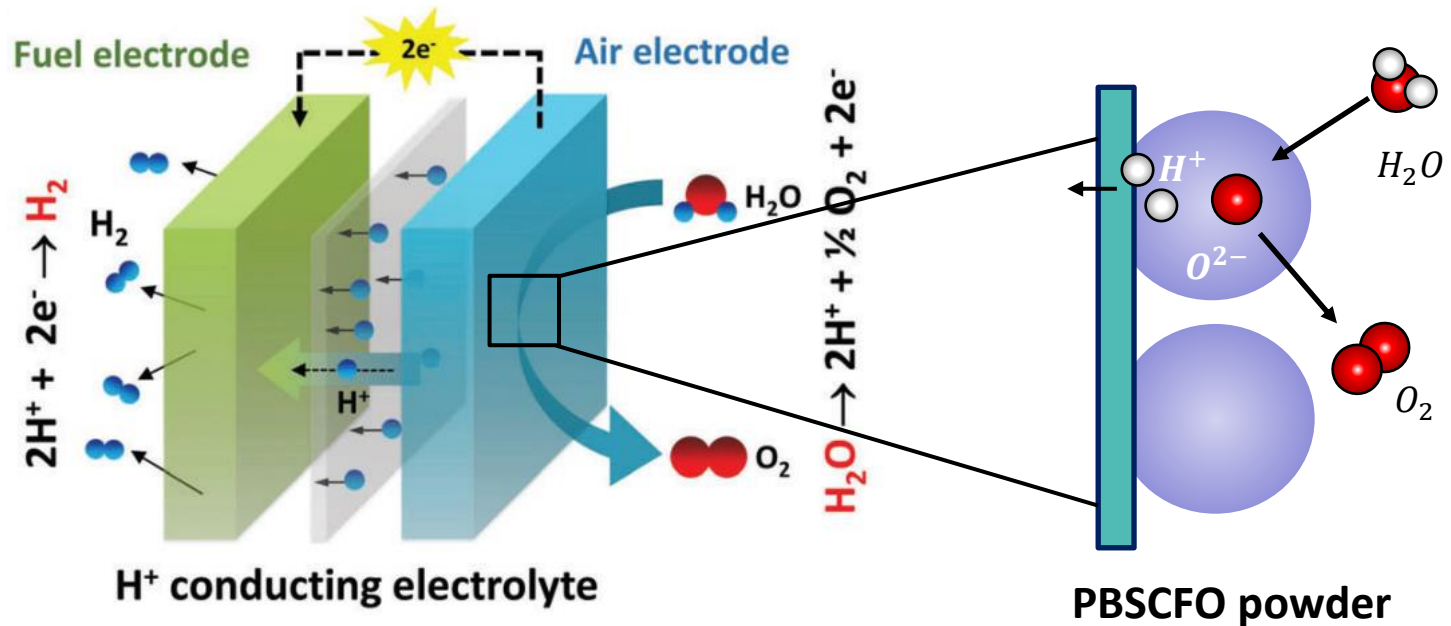
Hydrogen Production Sources



- 에너지 수요가 적은 시간대에는 남은 전기를 이용해 수소를 생산하고(에너지 저장), 에너지 수요가 많을 때에는 저장된 수소를 이용해 에너지를 생산하는 친환경 에너지 사이클 요구
- 에너지 사이클 내에서 기술적으로 전기를 이용한 수소생산력이 중요 단계

# Introduction

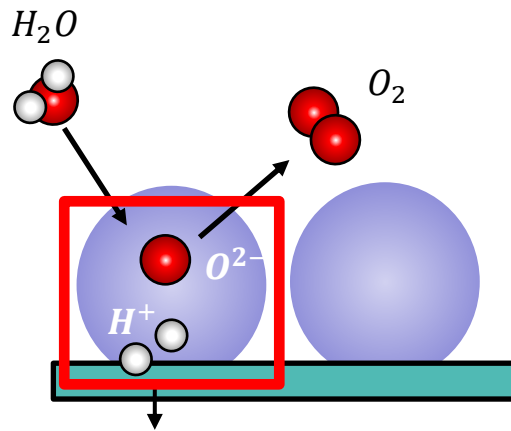
- PCEC (Protonic Ceramic Electrolysis Cell) : overall reaction -  $H_2O \rightarrow H_2 + O_2$



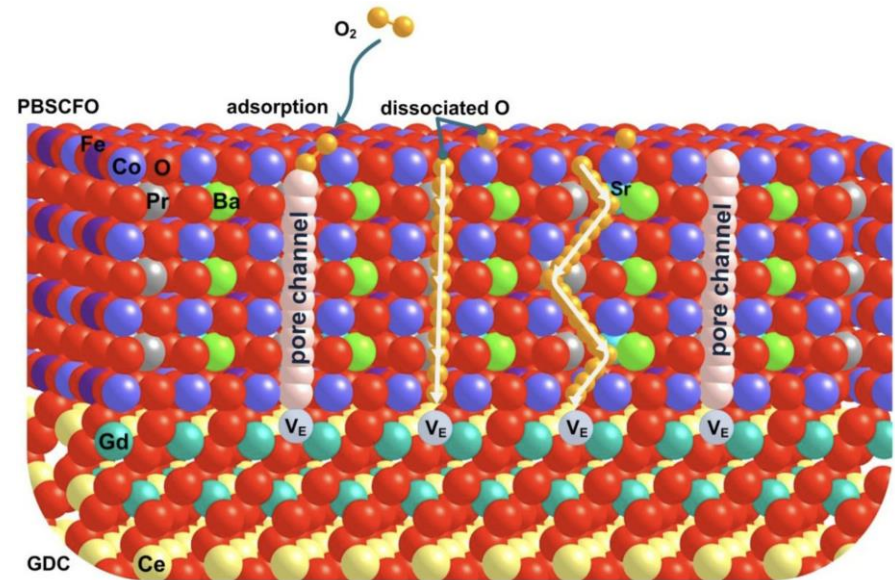
- PCEC 공기극에서는 전체 셀 반응에 limiting이 걸리는 OER이 일어나기 때문에 높은 활성이 필수
- 공기극 촉매 PBSCFO(PrBaSrCoFeO<sub>x</sub>)은 OER 활성 및 H<sup>+</sup>/O<sup>2-</sup> 전도 특성이 좋아야 셀 효율을 극대화 할 수 있음
- 계산화학을 활용하여 이온 전도 및 산소 생성 메커니즘 규명 및 촉매 성능 개발 연구 진행

# Material properties of PBSCFO

## ● Different mechanism by ion



## ● Defect (oxygen vacancy)



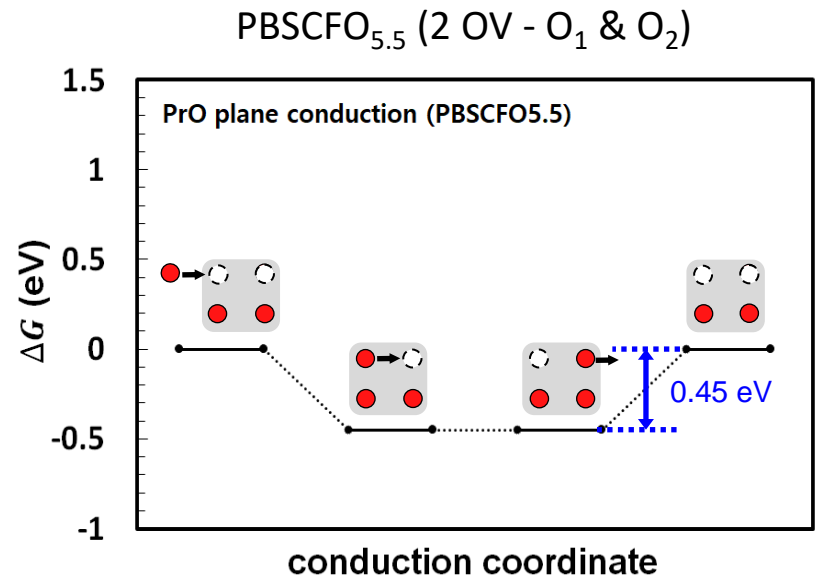
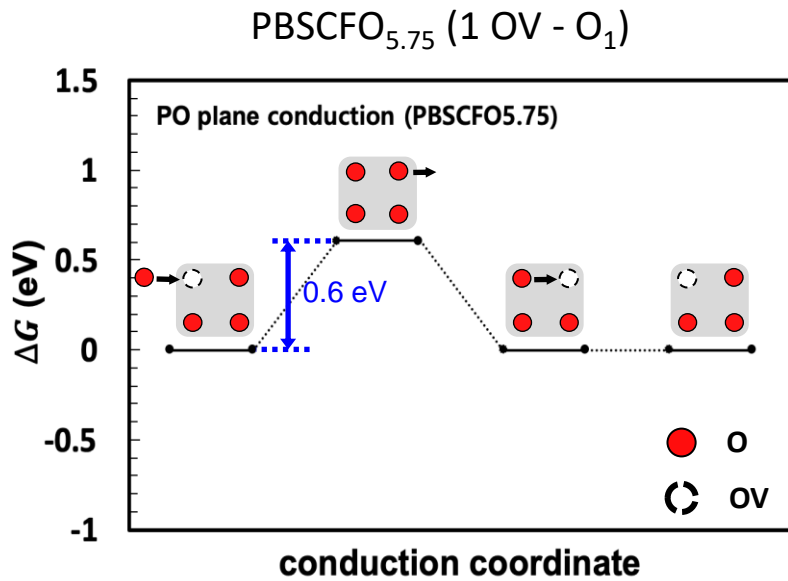
- 선행 연구에 의하면 PBSCFO 물질은 산화물로 자연적으로 Defect 형성
- 조건에 따른 Defect 변화에 의해 이온 전도 특성 및 촉매 활성이 영향을 받음
- Defect가 발생하는 위치 및 정도를 파악해야 산소/수소 이온의 정확한 거동 및 촉매 활성을 파악할 수 있음

Choi, S., Yoo, S., Kim, J. et al. Sci Rep 3, 2426 (2013) doi:10.1038/srep02426

# O<sup>2-</sup> Conduction in bulk PBSCFO

## ● O<sup>2-</sup> conduction free-energy diagrams for PBSCFO<sub>5.75</sub> vs PBSCFO<sub>5.5</sub>

\*  $\log(P_{O_2}) = -5$  (atm), 500°C

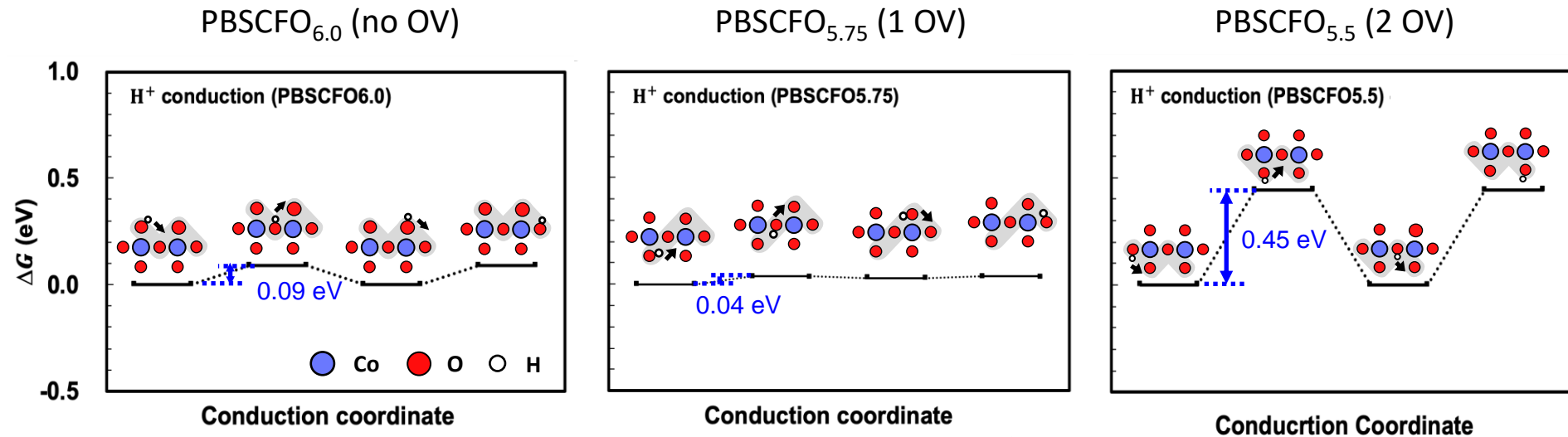


- PBSCFO<sub>5.5</sub>, PBSCFO<sub>5.75</sub> 모두 O<sup>2-</sup> conduction의 thermodynamic barrier가 높지 않음
  - PBSCFO<sub>5.5</sub>가 PBSCFO<sub>5.75</sub>보다 O<sup>2-</sup> conduction이 더 잘 일어남
- 따라서 PBSCFO에 OV가 많을 수록 O<sup>2-</sup> conduction이 잘 일어남

# H<sup>+</sup> Conduction in bulk PBSCFO

- H<sup>+</sup> conduction free-energy diagrams for PBSCFO<sub>6.0</sub> vs PBSCFO<sub>5.75</sub> vs PBSCFO<sub>5.5</sub>

\* T = 500°C

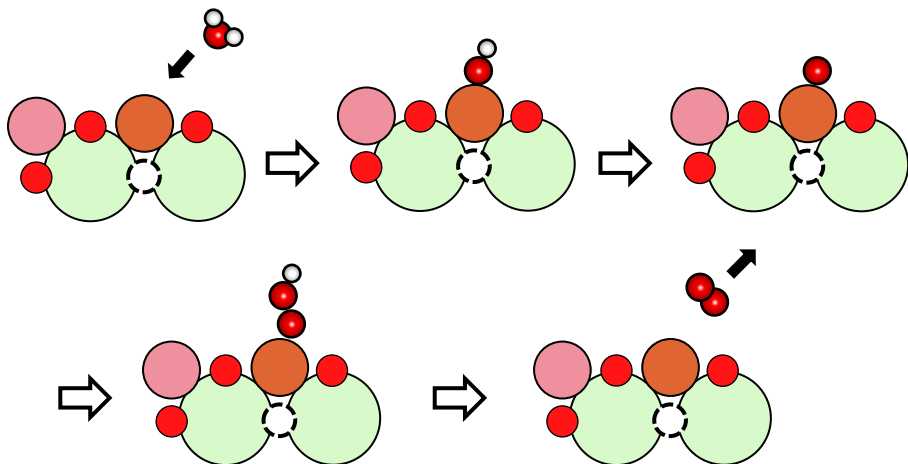


- 0 OV와 1 OV 사이에는 에너지 배리어 차이가 거의 존재하지 않지만, 2 OV가 존재할 때 급격히 증가함 (PBSCFO<sub>5.5</sub>에서 전도도 급격히 감소)
- 이는 두개의 OV에 모두 근접한 O site에서의 수소 흡착 에너지가 다른 O site에 비해 매우 낮기 때문

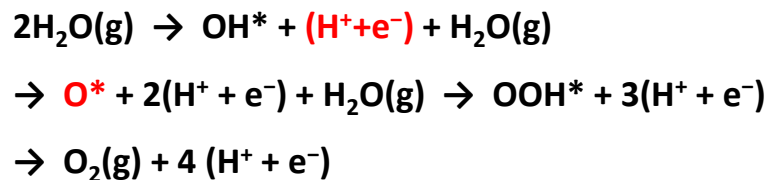
Bulk PBSCFO에 OV가 많을 수록 O<sup>2-</sup> 전도성은 좋아지지만 H<sup>+</sup> 전도성은 떨어짐

# Surface OER Mechanism

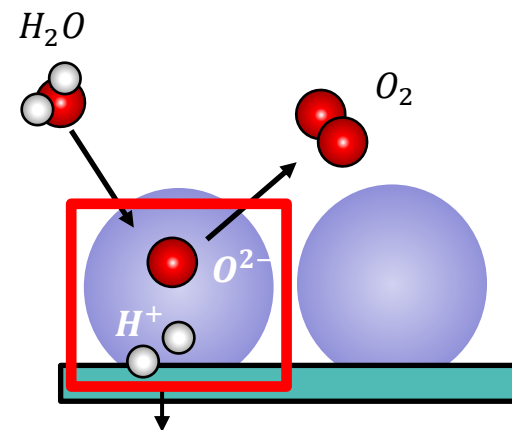
## ● OER mechanism



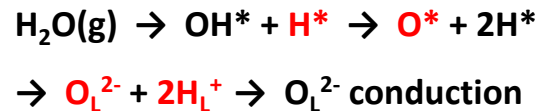
### • General OER mechanism



일반적으로 사용되는 OER 메커니즘은 표면에서 모든 반응이 이루어짐



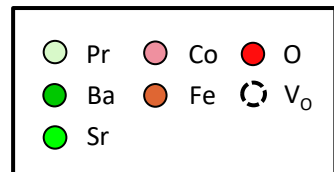
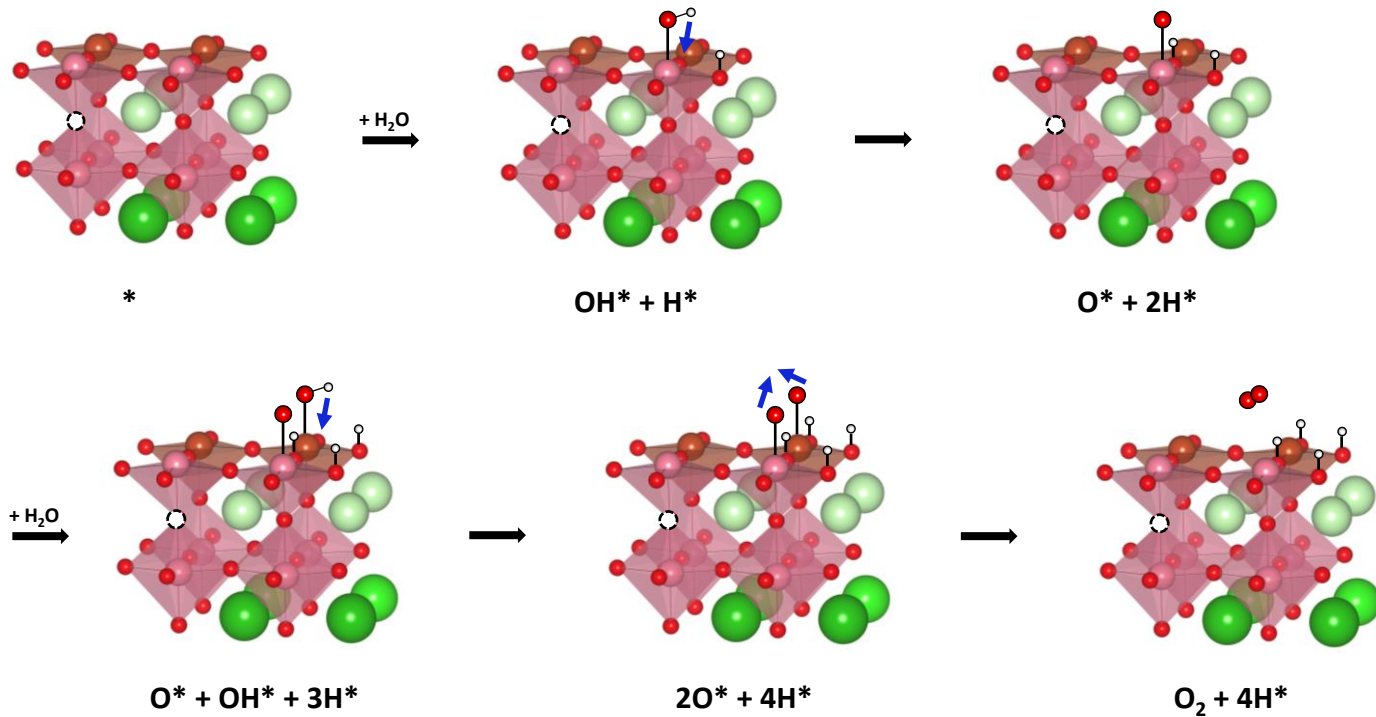
### • Triple carrier model $\rightarrow \text{O}_\text{L}^{2-}$ & $\text{H}_\text{L}^+$ conduction



PCEC는 triple carrier model로 산소 이온과 수소 이온의 형성 반응이 존재할 것으로 예상됨

# Surface OER Mechanism - $O_L^{2-}$ formation

## 1. Thermal OER mechanism ( $2O^* \rightarrow O_2$ )

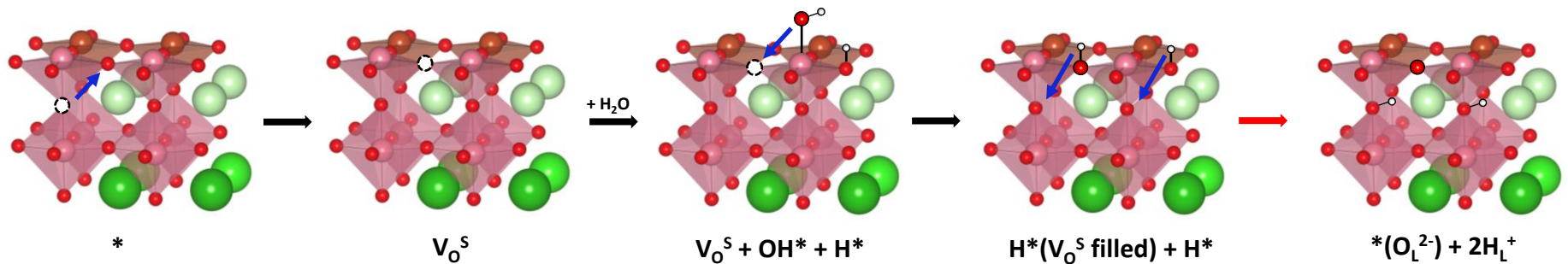




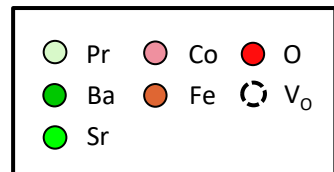
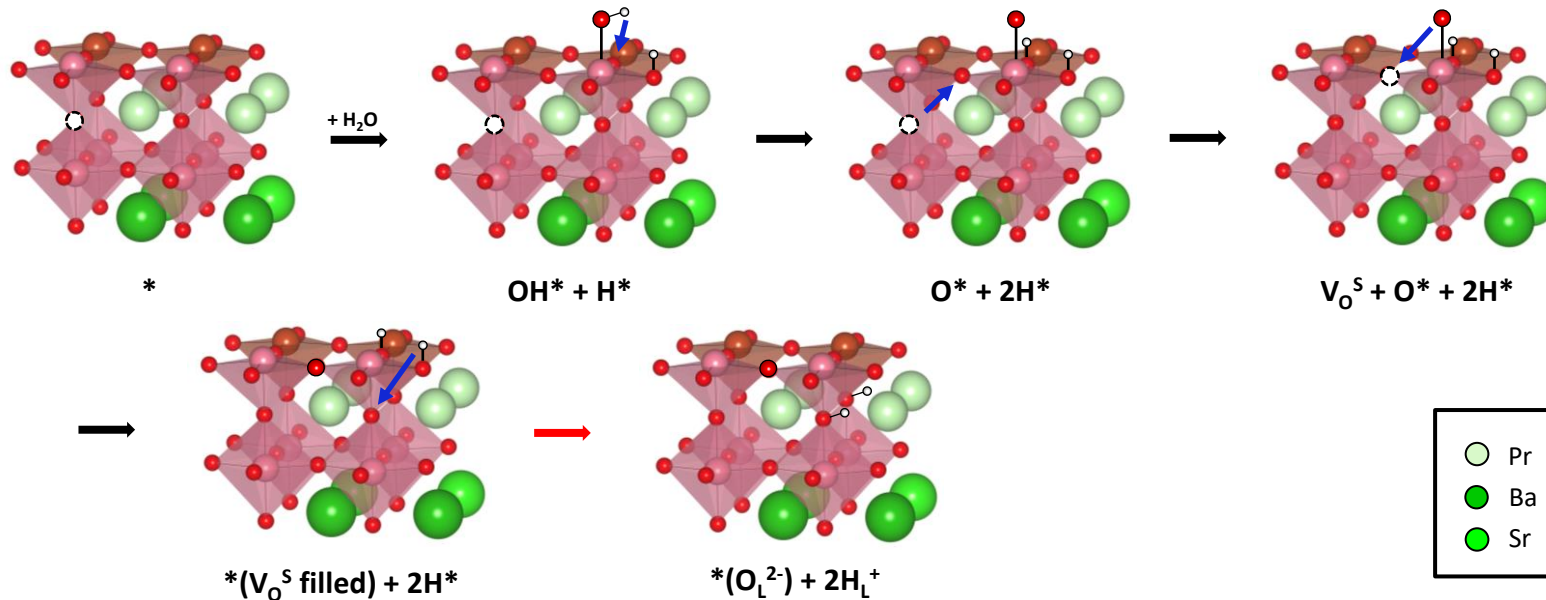
# Surface OER Mechanism - $O_L^{2-}$ formation

## 2. $O_L^{2-}$ formation via OV filling with $OH^*$

$\rightarrow$  : electrochemical step  
 $\Rightarrow$  : non-electrochemical step



## 3. $O_L^{2-}$ formation via OV filling with $O^*$

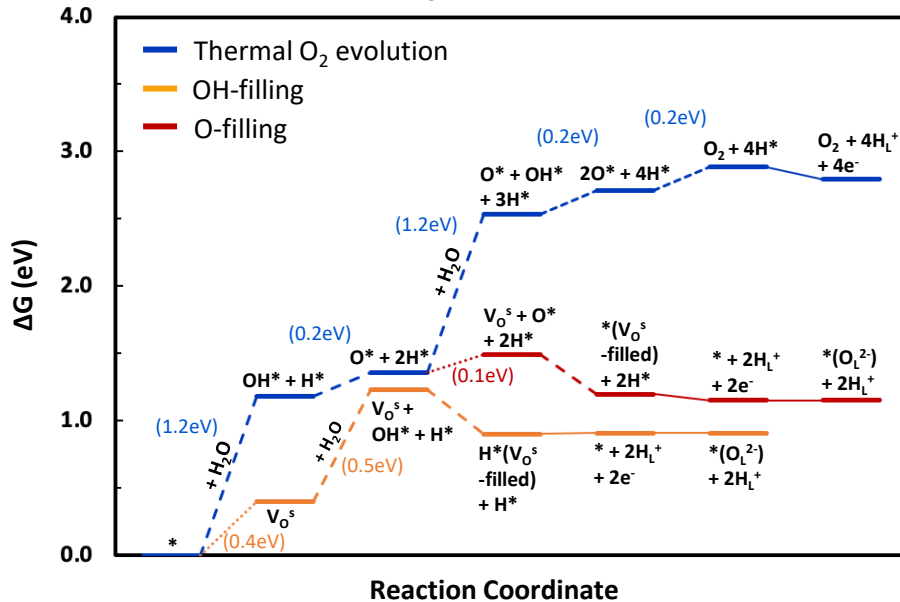


# Surface OER Mechanism - $O_L^{2-}$ formation

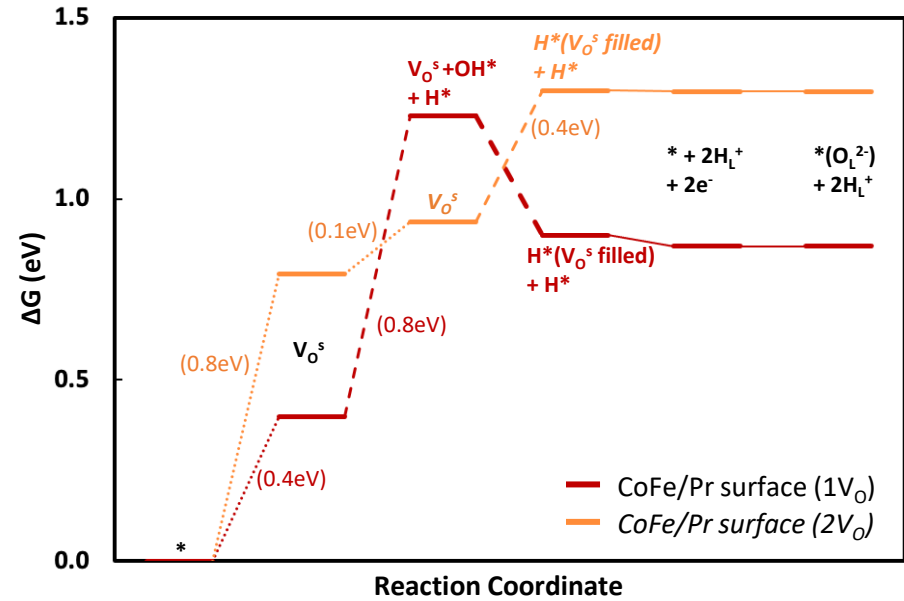
## ● $O_L^{2-}$ formation ; OH - filling vs O - filling

- Electrochemical step
- - - Non-electrochemical step
- ⋯⋯ Vacancy diffusion (non-electrochemical)

(a) CoFe/Pr surface ( $1V_O$ , at  $U = 1.28V$  vs CHE)



(b) OH-filling mechanism ;  $1V_O$  vs  $2V_O$  (at  $U = 1.3V$  vs CHE)

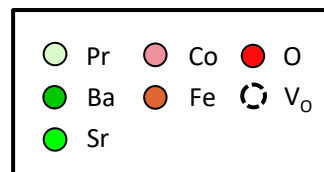
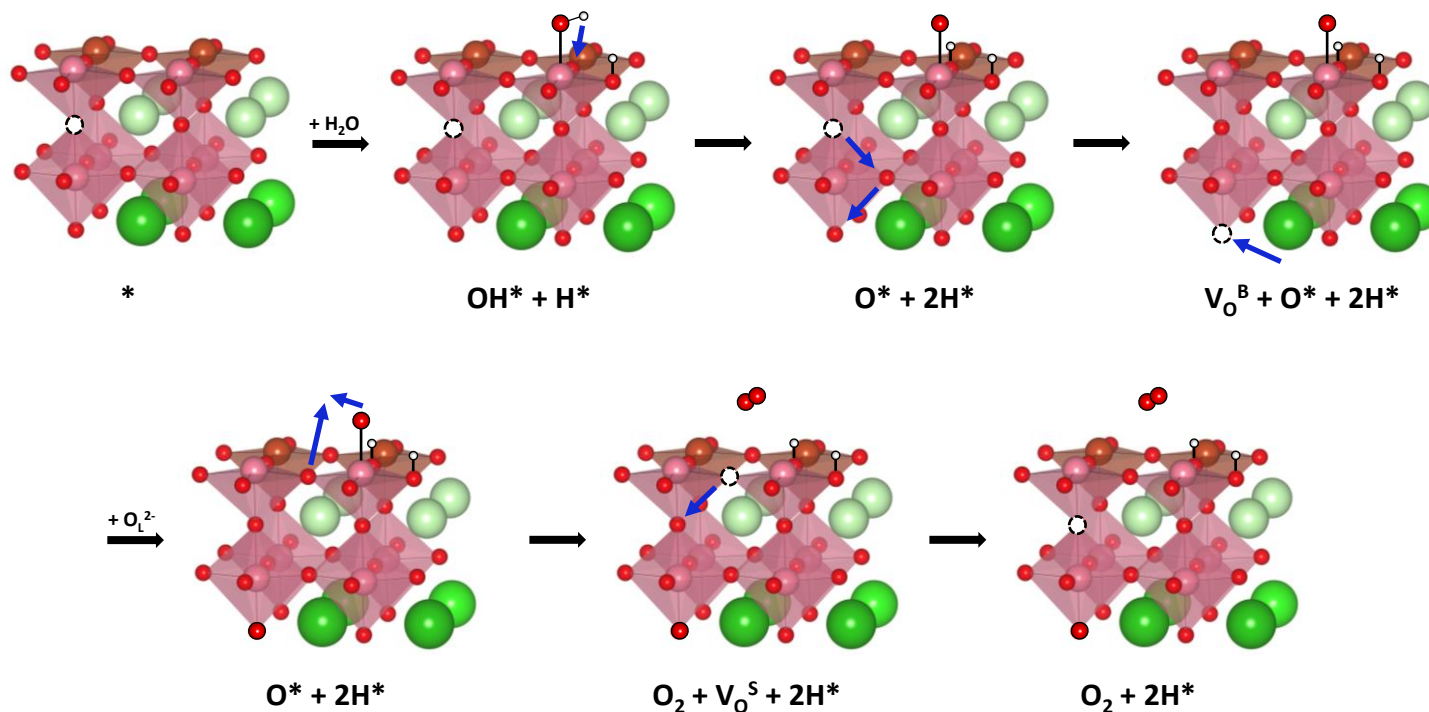


\*  $T = 500^\circ C$

- 세 가지 반응 메커니즘 중 **OH-filling**을 통한 내부 산소 이온 형성이 가장 발생하기 쉬운 반응
- 표면에 더 적은 vacancy가 존재할 때 ( $1V_O$ ) hydration 반응(**OH-filling & O-filling**)이 쉬움
- **electrochemical-step** (i.e.,  $H^* \rightarrow H_L^+ + e^-$ )에 필요한 에너지는 표면의 종류나 vacancy의 정도에 상관없이 거의 동일 ( $\sim 1.3V$ )

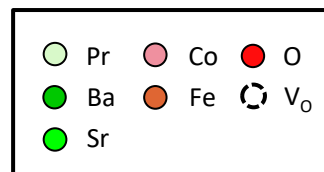
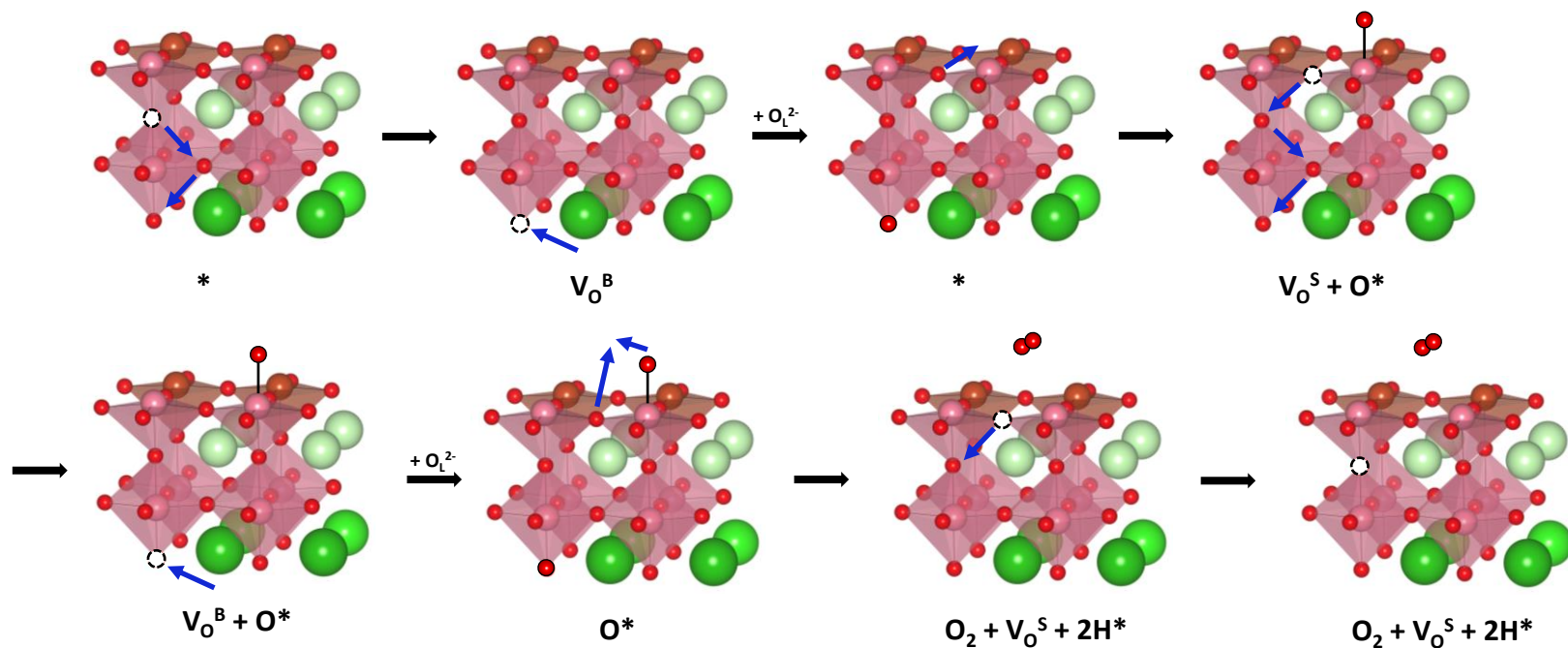
# O<sub>2</sub> evolution mechanism

## 1. H<sub>2</sub>O dissociation and O<sub>L</sub><sup>2-</sup> conduction



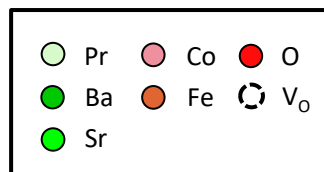
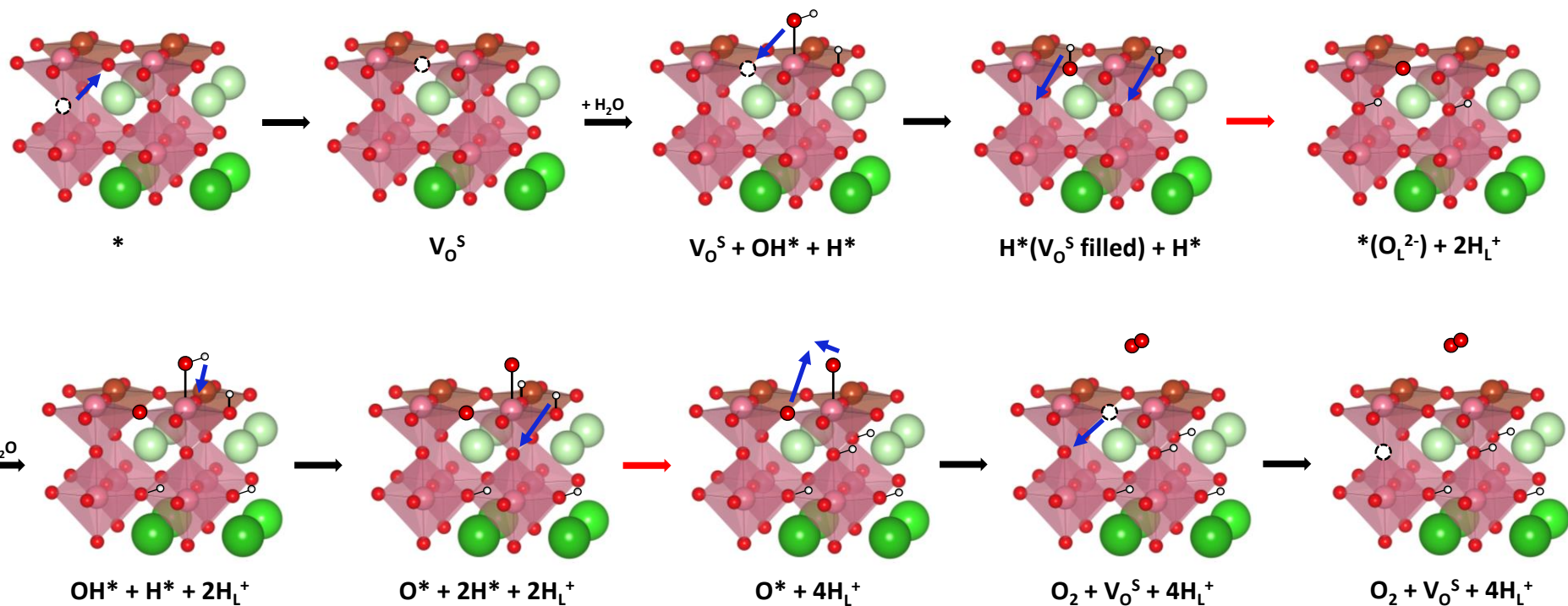
# O<sub>2</sub> evolution mechanism

## 2. O<sub>L</sub><sup>2-</sup> conduction only



# O<sub>2</sub> evolution mechanism

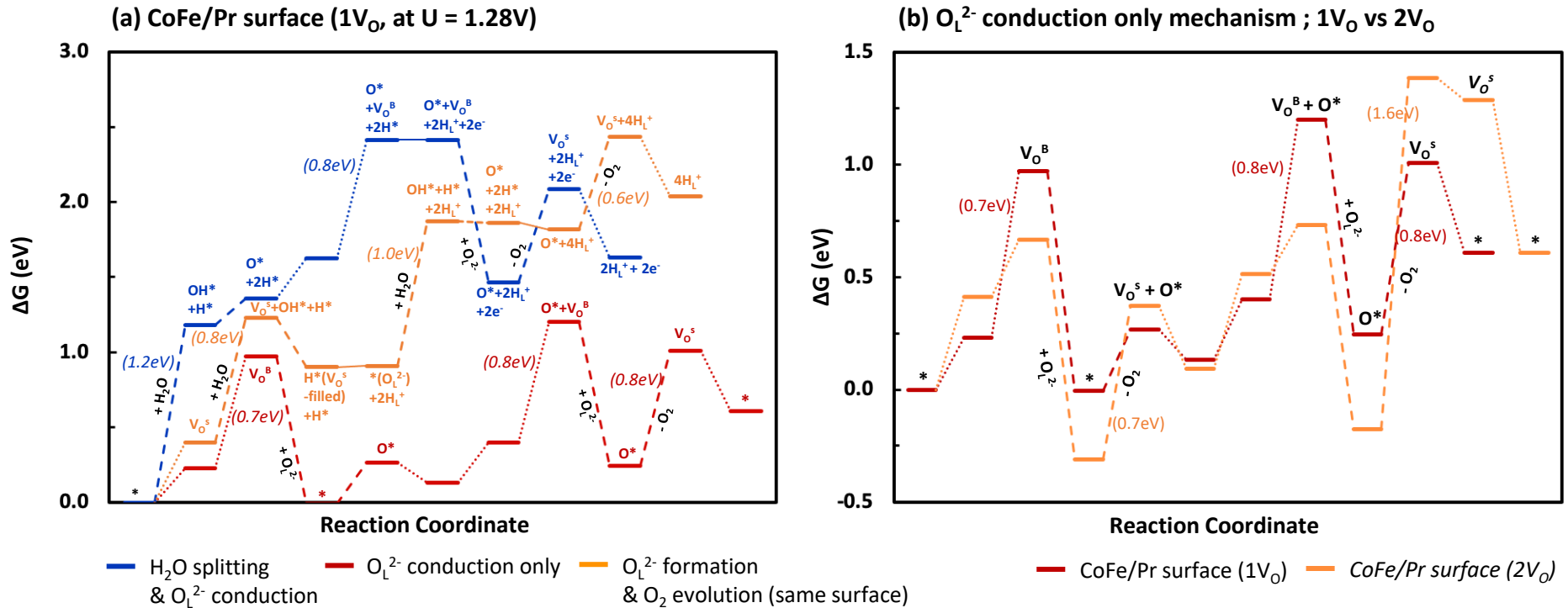
## 3. O<sub>L</sub><sup>2-</sup> formation & O<sub>2</sub> evolution (same surface)



# O<sub>2</sub> evolution mechanism

## ● O<sub>2</sub> evolution via O<sub>L</sub><sup>2-</sup> conduction

\* T = 500°C



- 물 분해 과정에 상대적으로 큰 에너지가 필요 (~ 1.2eV)
- 따라서 물 분해 없이 산소 이온이 두 번 전도되어 산소 기체가 발생하는 반응(**red line**)이 에너지적으로 유리
- 산소 기체가 탈착하는 반응은 **vacancy concentration**이 적을 때 (1V<sub>O</sub>) 유리함

# Conclusions

- PCEC의 공기극으로 사용되는 PBSCFO는 DFT 계산을 통해 물질 내부에 산소 vacancy가 잘 형성된다는 것을 확인할 수 있었다.
- PBSCFO 물질 내부에서 산소 vacancy의 비율에 따라 산소 이온과 수소 이온의 전도도가 변하는 것을 확인할 수 있었고, 두 이온의 경향성은 반대의 경향성을 보였다.
- 이온들을 형성하기 위해 기존에 이용되던 OER 메커니즘과 다른 새로운 메커니즘이 필요했고, 표면에 존재하는 산소 vacancy를 채우는 과정을 통해 산소 이온이 형성되는 메커니즘이 에너지적으로 유리하다는 것을 확인할 수 있었다.
- 해당 과정을 통해 형성된 산소 이온은 물질 내부를 전도를 통해 이동하다, 다른 표면으로 도달해 산소 기체를 형성할 것으로 확인되었다. 이 때 물 분해 과정에 상대적으로 큰 에너지가 필요하기 때문에 산소 이온의 전도만으로 반응이 이뤄지는 메커니즘이 에너지적으로 유리하다는 것을 확인하였다.

X-Twice

# Proton Ceramic Electrolysis Cell에 쓰이는 PBSCFO 전극의 산소/수소 이온 전도 특성 및 OER 촉매 특성 연구

유종석, 홍광석, 장규환, 김지수

서울시립대학교 화학공학과

2020.11.04