

메탄연료사용을 위한 고체산화물 연료전지용 Reduced Graphene Oxide/Sr_{0.98}Y_{0.08}TiO_{3-δ} 연료극 개발

김형순*,** · 김준호*** · 모수인*** · 박광선*** · 윤정우***†

*해양에너지

62209 광주광역시 광산구

**전남대학교 여수캠퍼스 환경시스템공학과

59626 전라남도 여수시

***전남대학교 화학공학과

61186 광주광역시 북구

(2022년 10월 31일 접수, 2022년 11월 23일 수정본 접수, 2022년 12월 1일 채택)

Development of Reduced Graphene Oxide/Sr_{0.98}Y_{0.08}TiO_{3-δ} Anode for Methane Fuels in Solid Oxide Fuel Cells

Hyung Soon Kim***, Jun Ho Kim***, Su In Mo***, Gwang Seon Park*** and Jeong Woo Yun***†

*Haeyang Energy Co, Gwangju, 62209, Korea

**Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University, Yeosu, Jeonnam, 59626, Korea

***Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea

(Received 31 October 2022; Received in revised from 23 November 2022; Accepted 1 December 2022)

요 약

고온 운전이 가능한 고체산화물 연료전지의 최대의 장점은 내부개질을 통한 연료의 다양성에 있다. 하지만 기존의 Ni/YSZ전극은 탄소침적에 대한 단점을 가지고 있고, 이를 해결하기 위해 페로브스카이트 구조의 연료극 개발이 진행되었다. 본 연구에서는 페로브스카이트 대체 연료극의 낮은 전기전도도 및 촉매활성을 향상시키기 위해 rGO(reduced graphene oxide)를 Sr_{0.92}Y_{0.08}TiO₃(SYT)와 혼합하여 연료극에 대한 성능 평가를 진행하였다. Ni/YSZ(yttria stabilized zirconia)와 SYT에 1wt% rGO를 첨가하여 연료극을 합성하였다. 고온 산화조건에서 전극 제조 후 rGO의 유무 확인은 XPS 및 라만 분석을 통해 확인하였다. rGO/SYT 연료극은 rGO 대비 H₂에서 3배, CH₄에서 6배의 매우 큰 성능 향상을 보여주었다.

Abstract – Solid oxide fuel cell has received more attention recently due to the fuel flexibility via internal reforming. Commonly used Ni/YSZ anode, however, can be easily deactivated by carbon coking in hydrocarbon fuels. The carbon deposition problem can minimize by developing alternative perovskite anode. This study is focused on improving conductivity and catalytic activity of the perovskite anode by introducing rGO (reduced graphene oxide). Sr_{0.92}Y_{0.08}TiO₃(SYT) anode with perovskite structure was synthesized with 1wt% of rGO. The presence of rGO during anode fabricating process and cell operation is confirmed through XPS and Raman analysis. The maximum power density of rGO/SYT anode improved to 3 times in H₂ and 6 times in CH₄ comparing to that of SYT anode due to the high electrical conductivity and good catalytic activity for CH₄.

Key words: Solid oxide fuel cell, Perovskite anode, Reduced graphene oxide, Sr_{0.92}Y_{0.08}TiO₃, Methane fuel

1. 서 론

지구온난화, 환경오염, 자원고갈 등의 위기로 인해 친환경적이고 지속가능한 대체에너지 중의 하나인 고체산화물 연료전지(solid

oxide fuel cell, SOFC)에 대한 관심이 높아지고 있다. 700~900 °C에서 작동하는 고체산화물 연료전지는 내부개질을 통해 다양한 연료의 사용이 가능하여 외부 개질기를 포함하는 연료 전처리 장치를 최소화함으로써 에너지와 운전 비용을 줄일 수 있는 큰 장점을 가지고 있다[1-3]. 특히 메탄을 주성분으로 하는 천연가스는 자원이 풍부하고, 수소에 비해 운송과 저장에 용이하여 이를 활용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[4-5]. 하지만, 고체산화물 연료전지의 연료극으로 가장 널리 사용되는 Ni/YSZ전극은 탄소침적에 매우 취약

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jwyun@jnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

약하여 탄화수소의 내부개질이 가능한 연료극으로 직접 사용하기에는 부적절하다. 또한 Ni는 천연가스등에 포함되어 있는 ppm단위의 미량의 황화합물과 반응하여 Ni_xS_y의 화합물을 형성하여 연료극의 성능을 감소시킨다. 따라서, 고체산화물연료전지의 가장 큰 장점중인 하나인 내부개질반응을 위해서는 반드시 Ni/YSZ를 대체하는 연료극이 개발되어야 한다. 금속전극에 대해서는 Cu, W, Fe, 등에 대한 연구가 진행되었으나, 금속이 갖는 고온소결 현상 및 탄소침적으로 인해 대체 연료극으로 만족한 만한 결과를 보여주지 못했다[6]. Ru, Pt등의 귀금속 촉매를 사용하는 연료극은 이를 대체하는 연료극으로 충분한 성능을 보여주었지만, 상용화 단계에서 발생할 수 있는 한정적인 자원으로 인한 가격상승은 대체 연료극으로써 적절치 못할 것이다[7]. 이러한 금속상에서의 한계는 금속산화물 또는 세라믹 분야로의 개발이 확대 되었으며, 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 물질에 대한 많은 연구가 진행되었다[8,9].

페로브스카이트는 ABO₃ 형태의 기본구조를 가지며, A자리와 B 자리에 산화수가 다른 금속 양이온을 치환 또는 도핑하여, 이온 및 전자에 대한 혼합 전도체(Mixed Ionic and Electronic Conductivity, MIEC) 특성을 나타낼 수 있다[10-12]. 또한, 도핑된 페로브스카이트는 산소이온결함(oxygen ion vacancy)이 증가하여, 탄화수소의 개질반응에 대한 활성을 높이며, 침적된 탄소를 효율적으로 제거시키는 역할을 할 수 있어, 내부개질용 연료극으로써의 가능성을 높이고 있다. 앞선 연구에서 Sr_{1-x}Y_xTiO₃(SYT), Sr_{1-x}Y_xTi_{1-y}Ni_yO₃(SYTN), Sr_{1-x}Y_xTi_{1-y}Fe_yO₃(SYTF) 등의 다양한 물질의 페로브스카이트를 제조하였으며, Ni/YSZ를 대체하는 연료극으로써의 성능 평가를 진행하였다. 이러한 도핑된 페로브스카이트 물질들은 Ni/YSZ와 비교할 때 탄소 침적과 황폐화에 대한 높은 내구성을 보이며 장기적으로 안정적인 성능을 유지했지만 낮은 전도도와 낮은 단위전지 성능은 아직 해결해야 할 과제로 남아있다[13-15].

페로브스카이트 구조를 갖는 연료극의 전기전도도와 전지성능을 향상시키는 시도 중의 하나로써 그래핀을 연료극에 적용하여 전기 전도도와 장기 안정성을 증가시키는 방법이 거론되고 있다. 산화 그래핀(graphene oxide, GO) 및 N-doped rGO(reduced graphene oxide)를 전극에 응용하여 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)에 대한 열 안정성 및 전기화학적 성능을 향상시킨 결과를 보여주었다[16]. Miranzo 그룹은 8YSZ/GNP(8 mol.% yttria stabilized zirconia/graphene nano particle) 복합체를 사용하여 기계적 안정성을 향상시켰으며[17], Konakov 그룹은 YSZ-rGO를 사용하여 전해질의 grain boundary를 형성하고 이를 통해 성능을 향상시켰다[18]. 본 연구는 그래핀의 이러한 특성을 이용하여 기존의 Ni/YSZ와 페로브스카이트 구조를 Sr_{0.92}Y_{0.08}TiO₃(SYT)에 rGO를 적용하여 연료극을 제조하였으며, 연료극의 안정성과 전기화학적 성능을 평가하였다.

2. 실험

SYT 전극 물질은 폐치니법으로 합성되었다. SYT는 질산스트론튬 수화물(Sr(NO₃)₃·H₂O, Sigma Aldrich), 무수구연산(C₆H₈O₇, Daejung) 및 이트륨질산염 수화물(Y(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich) 및 에틸렌글리콜(HOCH₂CH₂OH, Sigma Aldrich)을 200 ml의 증류수에 용해시키고, 티타늄 이소프로폭사이드(Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Junsei)를 200ml의 에탄올(CH₃CH₂OH, Sigma Aldrich)을 사용하여 용해시켰다. 분말이 모두 녹으면 두 용액을 혼합하고 수산화 암모늄 용액

(NH₄OH, Sigma Aldrich)을 첨가하여 혼합 용액의 pH(pH 6~7에서 안정)를 조정하였다. 겔화된 시료는 350 °C에서 5시간 동안 소성하여 유기 화합물을 제거하였고, 600 °C에서 10시간 소결하여 페로브스카이트 상을 형성하였다. SYT 상 형성은 TGA/DTA(STA PT1600, TA, USA) 분석을 통해 확인하였으며, 결정 구조는 X-선 회절 분석법(XRD, Rigaku, RINT-5200), X-선 광전자 분광법(XPS, K-ALPHA spectrometer, Thermo Fisher Scientific), 전자 주사 현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4200, Japan), 라만 분광법(Laser Raman Spectrophotometer, NRS-5100)에 의해 분석되었다.

Ni/YSZ(Fuelcellmaterials) 및 rGO(1 wt%)-Ni/YSZ 연료극은 상용 분말을 사용하고, SYT는 합성한 전극 파우더를 사용하여 전극을 제조하였다. rGO(1 wt%)-SYT와 rGO(1 wt%)-SYTN5는 상용 rGO(Standard Graphene, Korea)와 합성한 전극 파우더를 혼합하여 제작되었다. 전극 슬러리는 바인더(Butar[®]B-98, Sigma aldrich), 가소제(Benzyl butyl phthalate, C₁₉H₂₀O₄, Sigma aldrich)와 기타 첨가제들을 용매에 녹여 전극 분말과 혼합하여 슬러리 형태로 제작하였다. 준비된 슬러리는 연료극을 전해질 위에 Tape-casting 방법으로 코팅한 후 1400 °C에서 5시간 동안 소성하였다. 전해질은 8 mol.% 이트리아 안정화 지르코니아(8YSZ) 분말을 사용하여 일축 건식 프레스로 제조하고 1400 °C에서 5시간 소결하였다. 제작된 8YSZ 전해질은 두께와 직경이 각각 0.9와 25.2 mm 였다. 공기극의 경우에는 8YSZ 전해질의 연료극 반대쪽 면에 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(LSM, Fuelcellmaterials) 슬러리를 Tape-casting 법으로 제조하였다. 이후 전해질 표면에 코팅된 공기극은 1100 °C에서 10시간 동안 소결과정을 거쳐 제조되었으며, 코팅된 두 전극의 면적과 두께는 약 1.1 cm², 50 μm였다. 전지의 미세구조는 전자 주사 현미경(FESEM, Hitachi, S-4200, Japan)에 의해 분석되었다.

전기화학적 성능을 조사하기 위해 그림 1와 같이 알루미늄 튜브 사이에 디스크형 셀을 장착하고 고밀도 전해질 위에 파이렉스 유리로 밀봉하였다. (두께 0.5 mm)를 집전체로 사용하였다. 임피던스 분석기(SP-150, Biologic Science Instrument)를 이용하여 연료극의 전기화학적 특성(OCV, Impedance, IV 곡선)을 측정하였다. 선형 응답을 보장하기 위해 10 mV의 여기 전압으로 10⁻²~10⁶ Hz의 주파수 범위에서 임피던스 스펙트럼을 측정했다. 연료는 200 ml/min 유속의 가습된 H₂ 또는 CH₄를 사용하였으며 산화제로는 과잉의 공기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소침적에 대한 저항성 및 연료극에 전자전도도를 향상시켜 단위전지의 성능을 향상시키기 위해 연료극에 rGO를 적용하였다. 연료극은 1400 °C의 소결과정을 거치므로, 고온 산화조건에서 rGO가 분해되지 않는지를 Raman 분석과 XPS 분석으로 통해 확인하였다. Fig. 2는 1400 °C에서 소결된 rGO(1 wt%)-Ni/YSZ의 라만 데이터를 보여주고 있으며 순수한 rGO 샘플과 비교하였다. rGO 라만 스펙트럼은 1590 cm⁻¹(G band)와 1350 cm⁻¹(D band)에서 피크가 나타난다. rGO(1 wt%)-Ni/YSZ의 경우에는 1492 cm⁻¹와 1100 cm⁻¹에서 NiO의 피크가 나타나며, 1000 cm⁻¹이하의 파수에서는 YSZ의 피크가 나타난다. 또한 1400 °C, 산화조건에서 소결을 하였음에도 불구하고 rGO의 피크를 확인할 수 있었다. rGO상의 안정성은 XPS분석을 통해서도 확인하였다. Fig. 3는 1400 °C에서 소성한 rGO(1

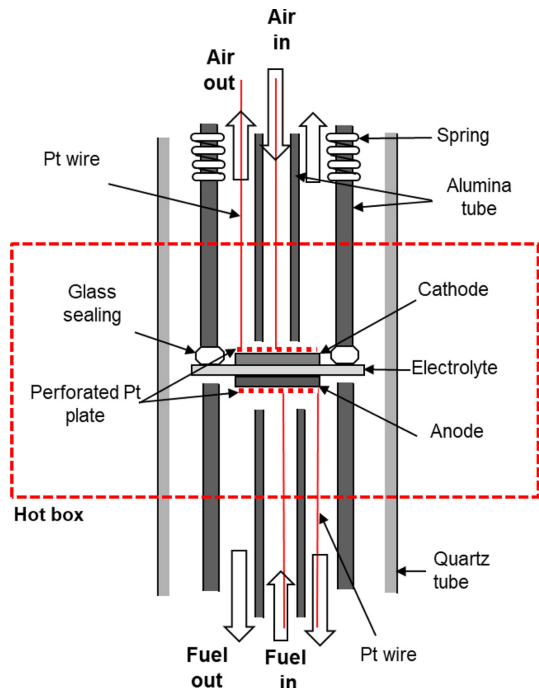


Fig. 1. Schematic diagram of a reactor for measuring electrochemical properties.

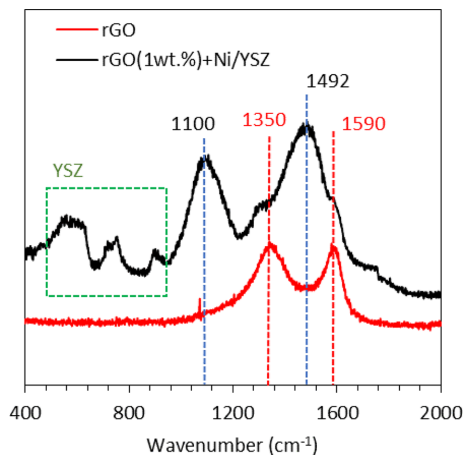


Fig. 2. Raman spectroscopy results for rGO and rGO (1 wt%)/Ni/YSZ after sintering.

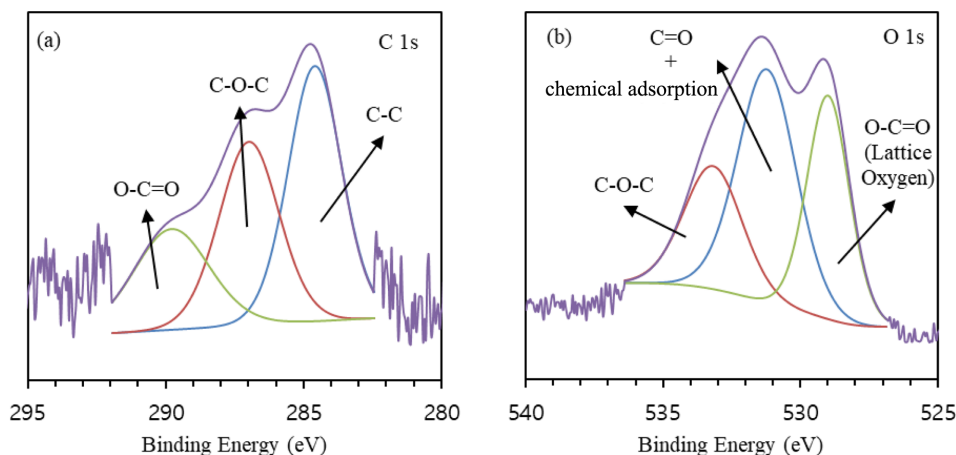


Fig. 3. XPS analysis images of C 1s orbitals and O 1s orbitals of rGO (1 wt%)/Ni/YSZ after sintering.

wt%)-Ni/YSZ의 (a)C1s 궤도함수와 (b)O1s 궤도함수의 탄소와 산소의 결합에너지의 XPS 결과이다. Fig. 3(a)에서 284.6 eV는 C-C 결합, 284.99 eV는 C-O-C 결합, 289.8 eV는 O-C=O 결합을 나타내며, Fig. 3(b)에서 531.21 eV는 C=O와 화학적으로 흡착된 산소, 533.17 eV는 C-O-C 결합, 528.98 eV는 O-C=O(격자 산소)를 나타낸다. 각각의 피크의 위치는 문헌값의 결과와 일치하였다. Fig. 2의 라만 결과와 Fig. 3의 XPS 결과를 바탕으로 1400 °C 소결 후에도 rGO의 상이 산화되지 않고 유지되고 있음을 확인하였다[19-20].

Fig. 4는 (a)Ni/YSZ, (b)rGO/Ni/YSZ, (c)SYT, (d)rGO/SYT의 단면에 대한 SEM 이미지를 보여준다. 각각의 샘플은 1400 °C 산화분위기에서 5시간 동안 소결이 되었다. 혼합한 rGO는 잘 분산되어 연료극 층에 균일하게 분포하였으며, rGO를 함유하는 연료극은 rGO를 함유하지 않은 연료극 보다 기공이 더 잘 형성되었다. 또한 rGO는 전기화학 성능에 영향을 줄 수 있는 연료극 내의 grain boundary를 보다 잘 형성시켰다.

Fig. 5는 Ni/YSZ, rGO/Ni/YSZ, SYT, rGO/SYT 연료극에 대하여 750 °C와 850 °C에서 측정한 임피던스 스펙트럼을 보여준다. LSM|8YSZ|연료극으로 이루어진 단위 전지를 제작하여 open circuit voltage(OCV) 조건에서 분극저항을 측정하였다. 스펙트럼은 평형에 도달한 이후 30분이 지나고 획득하였다. 여러 개의 다른 층으로 이루어져 있는 연료전지에 대한 분극저항을 정량적으로 측정하는 것은 매우 복잡하며, 알려지지 않은 부분도 많아 해석하기가 어렵지만, 기존의 임피던스에 대한 문헌을 바탕으로 정성적인 해석은 가능할 것이다. 측정된 단위전지 샘플은 공기극과 전해질은 동일한 물질이므로 분극저항의 변화는 대부분이 연료극과 전해질 사이의 분극 또는 연료극과 연료 사이에서의 분극에 의한 것으로 판단할 수 있다. Fig. 5(a)와 5(b)에서는 750 °C에서 측정한 분극저항이며, 수소분위기에서 10.92 Ω·cm² (Ni/YSZ), 6.65 Ω·cm² (rGO/Ni/YSZ), 71.97 Ω·cm² (SYT), 48.28 Ω·cm² (rGO/SYT)로 rGO를 첨가할 경우 각각 61%, 67%로 감소하였다. 메탄분위기에서는 14.54 Ω·cm² (Ni/YSZ), 10.01 Ω·cm² (rGO/Ni/YSZ), 578.42 Ω·cm² (SYT), 283.30 Ω·cm² (rGO/SYT)로 rGO를 첨가할 경우 각각 69%, 49%로 감소하였다. Fig. 5(c)와 5(d)에서는 850 °C에서 측정한 분극저항이며, 수소분위기에서 4.73 Ω·cm² (Ni/YSZ), 2.43 Ω·cm² (rGO/Ni/YSZ), 37.21 Ω·cm² (SYT), 8.31 Ω·cm² (rGO/SYT)로 rGO를 첨가할 경우 각각 51%, 22%로 감소하였다. 메탄분위기에서는 7.76 Ω·cm² (Ni/

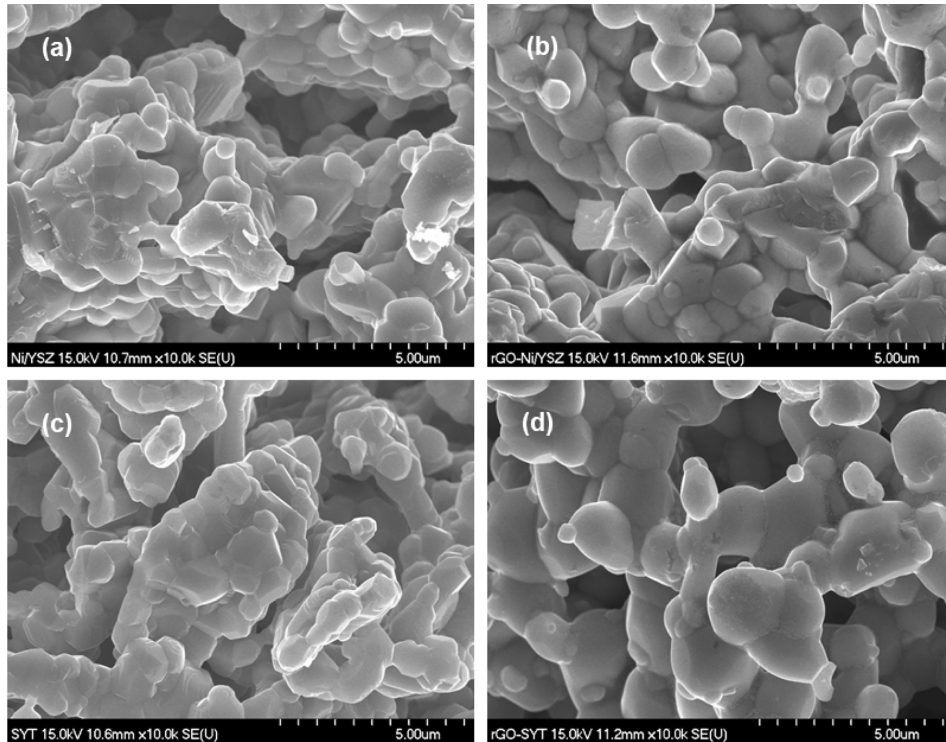


Fig. 4. Cross-sectional SEM image comparison of (a) Ni/YSZ anode, (b) rGO/Ni/YSZ anode, (c) SYT anode, and (d) rGO/SYT anode.

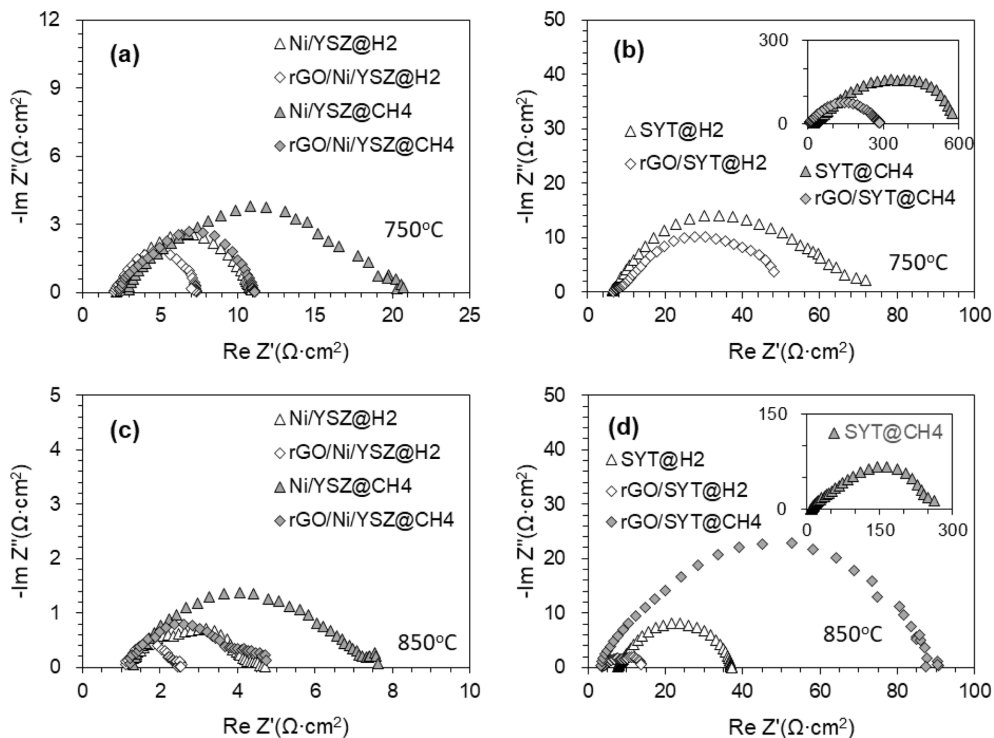


Fig. 5. Impedance spectra measured at 750 °C and 850 °C for Ni/YSZ, rGO/Ni/YSZ, SYT, and rGO/SYT anodes.

YSZ), 4.80 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ (rGO/Ni/YSZ), 262.37 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ (SYT), 90.74 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ (rGO/SYT)로 rGO를 첨가할 경우 각 62%, 35%로 감소하였다. 온도가 증가하면서 분극저항은 감소하였으며, 이는 온도에 따른 반응 속도 증가에 의한 것이다. 또한 모든 연료극에서 H₂ 연료보다 CH₄

연료를 사용할 때 분극저항이 증가함을 확인할 수 있는데, 이는 CH₄의 상대적으로 느린 확산속도에 대한 영향과, 전기화학반응에 대한 낮은 활성으로 인한 느린 반응속도의 영향 때문이다. 반면 모든 연료 조건에서 비교할 때 rGO가 1 wt% 포함된 복합 재료 연료극에

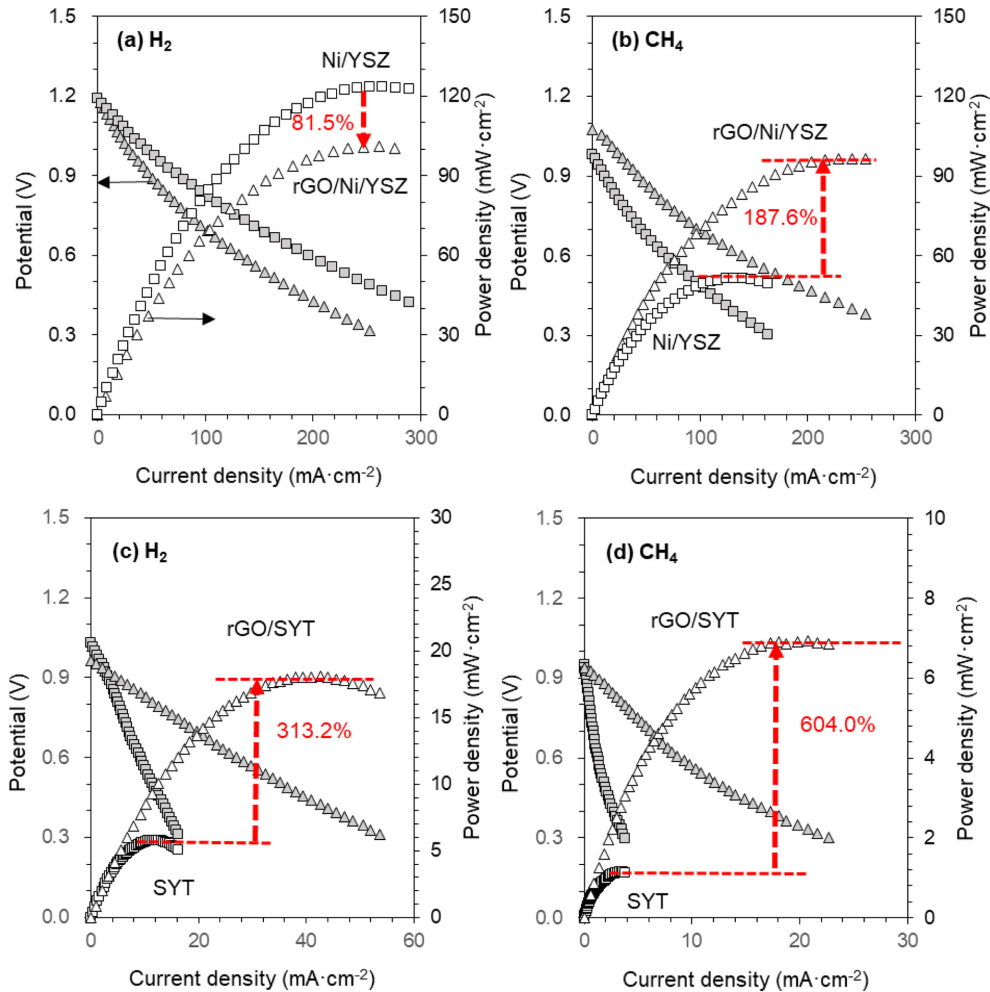


Fig. 6. Comparison of IV performance of Ni/YSZ anode, rGO/Ni/YSZ anode, SYT, and rGO/SYT anode for H₂ and CH₄ fuel at 850 °C.

서 분극저항이 감소함을 볼 수 있다. 이는 혼합된 rGO로 인해 전자 전도도가 증가를 예상할 수 있고, 연료극 내에 grain boundary를 상대적으로 많이 형성하여 이온의 통로가 될 수 있다.

Fig. 6은 850 °C, H₂와 CH₄ 연료조건에서 측정한 Ni/YSZ, rGO/Ni/YSZ, SYT, rGO/SYT에 대한 전류-저항 곡선 및 단위전지의 성능을 보여준다. 임피던스 측정과 같은 조건으로 샘플을 제작하였으며, 공기극은 LSM을 전해질은 YSZ를 사용하였다. IV 성능곡선은 850 °C에서 측정이 되었으며, 평형에 도달을 위해 H₂ 및 CH₄ 노출 2 시간 후에 측정되었다. 메탄과 수소에서의 다른 OCV는 각각의 연료극에서 CH₄가 H₂로 분해되는 활성화 정도가 달라 반응 속도가 달라지게 된다. 그 결과 H₂의 분압에 영향을 주어 각각의 연료극에서 다른 OCV를 보여주었다. 최대전력 밀도는 Ni/YSZ 전극의 경우에 H₂에서는 123.5 mWcm⁻², 100.7 mWcm⁻²로 약 81.5%로 감소하였고, CH₄의 조건에서는 51.5 mWcm⁻²에서 96.6 mWcm⁻²으로 187.6% 증가하였다. rGO의 전기전도도가 우수하지만 금속인 Ni에 비해서는 상대적으로 전기전도도가 작기 때문에 H₂에서는 rGO첨가가 성능을 감소시켰다. 반면에 CH₄조건에서는 Ni의 높은 활성으로 인한 탄소침적이 성능 감소를 유발하지만, rGO가 첨가된 경우에는 탄소침적을 억제하였다. 안정한 rGO가 전기전도도를 유지하면서 탄소침적을 줄여주는 역할을 하며, 연료 확산층에 물질저항을 최소화함으로써 성능 향상시켰다. SYT연료극의 경우에는 매우 높은 성

능향상을 보여주었다. H₂조건에서 5.8 mWcm⁻²에서 18.1 mWcm⁻²로 313.2%의 성능향상을 보여주었고, CH₄전극의 경우에는 1.1 mWcm⁻²에서 6.9 mWcm⁻²로 604.0%의 성능향상을 보여주었다. SYT의 전기전도도 및 촉매활성이 매우 낮아 Ni/YSZ 연료극에 비해 매우 낮은 성능을 보여주었다. 이는 환원 분위기에서 높은 전기전도도를 띄는 rGO를 첨가함으로써 향상된 성능을 보여주었으며, CH₄에 대한 촉매활성도 높아 6배 이상의 성능향상을 보여주었다.

Ni/YSZ를 대체하기 위해 많은 페로브스카이트 구조의 많은 연료극이 개발이 되었지만, 촉매활성 및 전기전도도를 증가시키기 위한 도핑이나 치환등의 구조변경은 장기적으로 불안정한 상을 형성시킬 수 있다. 또한 복잡한 제조 공정은 고체산화물 연료전지의 상용화에 불리한 점이다. 이를 해결하기 위한 방법중의 하나로 본 연구에서는 고온에서 구조적으로 안정적이고, 높은 전기전도도 및 탄화수소에 대한 상대적으로 높은 촉매활성을 보이는 rGO를 페로브스카이트 대체 연료극에 혼합함으로써 부족한 전기전도도 및 촉매활성을 향상시킬 수 있었다.

4. 결 론

고온에서 운전하는 고체산화물 연료전지는 탄화수소 연료를 내부 개질을 통해 운전이 가능하다는 장점이 있지만, 탄소침적으로 인

한 연료극 성능저하가 발생한다. 이를 피하기 위해 Ni/YSZ전극을 대체하는 페로브스카이트 구조의 연료극이 개발되고 있지만, 낮은 전기전도도 및 촉매활성으로 기존 연료극 대비 낮은 성능을 보여준다. 이를 극복하기 위해 rGO (reduced graphene oxide)를 적용하여 전기전도도 및 전기화학성을 향상시켰다. 페치니법으로 합성된 SYT에 rGO를 1 wt% 첨가하여 복합 소재를 합성하였고, 이를 Ni/YSZ 연료극의 경우와 비교하였다. 고온 산화조건에서 전극 제조 후 rGO의 유무 확인은 XPS 및 라만 분석을 통해 확인하고 SEM으로 전극과 전해질 사이의 화학적 상용성을 확인하였다. 전기화학 성능 측정은 H₂, CH₄ 연료 조건에서 850°C에서 수행되었다. Ni/YSZ 연료극에서는 rGO를 첨가한 경우에 H₂에서는 낮은 성능을 보여주었지만, CH₄조건에서는 향상된 성능을 보여주었다. 페로브스카이트 구조인 SYT 연료극은 rGO첨가에 의해 H₂, CH₄조건에서 3~6배의 매우 큰 성능 향상을 보여주었다. SYT보다 상대적으로 높은 rGO의 전기전도도 및 CH₄에 대한 촉매활성이 성능을 높였을 것으로 보인다. 이러한 결과를 바탕으로 탄소 복합 소재의 연료극으로서 가능성을 확인하였고, 추후 다양한 형태의 복합 소재가 연구될 것으로 예상된다.

감 사

이 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원 (KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임('20012555').

References

1. Singhal, S. C., "Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications," *Solid State Ionics*, **152**, 405-410(2002).
2. Mogensen, M and Kammer, K., "Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells," *Ann. Rev. Mater. Res.*, **33**, 321-331(2003).
3. Zhan, Z. and Barnett, S. A., "An Octane-fueled Solid Oxide Fuel Cell," *Science*, **308**(5723), 844-847(2005).
4. Steele, B. C. H., "Running on Natural Gas," *Nature*, **400**(6745), 619-621(1999).
5. Dicks, A. L., "Hydrogen Generation from Natural Gas for the Fuel Cell Systems of Tomorrow," *J. Power Sources*, **61**(1-2), 113-124(1996).
6. Iwata, T., "Characterization of Ni-ysz Anode Degradation for Substrate-type Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(5), 1521(1996).
7. Koh, J. H., Yoo, Y. S., Park, J. W. and Lim, H. C., "Carbon Deposition and Cell Performance of Ni-YSZ Anode Support SOFC with Methane Fuel," *Solid State Ionics*, **149**(3-4), 157-166(2002).
8. Cheng, Z. and Meilin, L., "Characterization of Sulfur Poisoning of Ni-YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells Using in situ Raman Microspectroscopy," *Solid State Ionics*, **178**(13-14), 925-935(2007).
9. Yun, J. W., Yoon, S. P., Han, J., Park, S., Kim, H. S. and Nam, S. W., "Ceria Coatings Effect on H₂S Poisoning of Ni/YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **157**(12), B1825 (2010).
10. Richter, J., Holtappels, P., Graule, T., Nakamura, T. and Gauckler, L. J., "Materials Design for Perovskite SOFC Cathodes,"

Monatshefte Chem., **140**(9), 985-999(2009).

11. Anderson, H. U., "Review of p-type Doped Perovskite Materials for SOFC and Other Applications," *Solid State Ionics*, **52**(1-3), 33-41(1992).
12. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J. M., Meulenberg, W. A., Liu, S., Lin, Y. S. and Da Costa, J. D., "Mixed Ionic-electronic Conducting (MIEC) Ceramic-based Membranes for Oxygen Separation," *J. Membrane Sci.*, **320**(1-2), 13-41(2008).
13. Kim, H. S., Yoon, S. P., Yun, J. W., Song, S. A., Jang, S. C., Nam, S. W. and Shul, Y. G., "Sr_{0.92}Y_{0.08}TiO_{3-δ}/Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} Anode for Solid Oxide Fuel Cells Running on Methane," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37**(21), 16130-16139(2012).
14. Park, E. K., Lee, S. and Yun, J. W., "Characteristics of Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{1-y}Ni_yO_{3-δ} Anode and Ni-infiltrated Sr_{0.92}Y_{0.08}TiO_{3-δ} Anode Using CH₄ Fuel in Solid Oxide Fuel Cells," *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 171-179(2018).
15. Lee, J. M. and Yun, J. W., "Characteristics of Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-δ} Anode Running on Humidified Methane Fuel in Solid Oxide Fuel Cells," *Ceramics International*, **42**(7), 8698-8705(2016).
16. Jee, Y., Karimaghloo, A., Andrade, A. M., Moon, H., Li, Y., Han, J. W., Ji, S., Ishihara, H., Su, P.-C., Cha, S. W., Tung, V. C. and Lee, M. H., "Graphene-based Oxygen Reduction Electrodes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Fuel Cells*, **17**(3), 344-352(2017).
17. Gómez-Gómez, A., Ramírez, C., Llorente, J., García, A., Moreno, P., Reveron, H., Chevalier, J., Osendi, M. I. Belmonte, M. and Miranzo, P., "Improved Crack Resistance and Thermal Conductivity of Cubic Zirconia Containing Graphene Nanoplatelets," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**(4), 1557-1565(2020).
18. Glukharev, A., Glumov, O., Temnikova, M., Shamshirgar, A. S., Kurapova, O., Hussainova, I. and Konakov, V., "YSZ-rGO Composite Ceramics by Spark Plasma Sintering: The Relation Between Thermal Evolution of Conductivity, Microstructure and Phase Stability," *Electrochim. Acta*, **367**, 137533(2021).
19. Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S. and Atieh, M. A., "XPS and Structural Studies of High Quality Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Prepared by Different Chemical Oxidation Methods," *Ceramics International*, **45**(11), 14439-14448 (2019).
20. Garcia-Basabe, Y., Peixoto, G. F., Grasseschi, D., Romani, E. C., Vicentin, F. C., Villegas, C. E. P., Rocha, A. R. and Larrude, D. G., "Phase Transition and Electronic Structure Investigation of MoS₂-reduced Graphene Oxide Nanocomposite Decorated with Au Nanoparticles," *Nanotechnology*, **30**(47), 475707(2019).

Authors

Hyung Soon Kim: CEO, Haeyang Energy Co, Gwangju, 62209, Korea; hyungsoonkim01@gmail.com

Jun Ho Kim: Graduate student, Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea; mymus1c@naver.com

Su In Mo: Graduate student, Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea; tndls5523@naver.com

Gwang Seon Park: Graduate student, Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea; wtl1021@naver.com

Jeong Woo Yun: Professor, Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea; jwyun@jnu.ac.kr