

Amorphous Citrate Precursor 법으로 제조한 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 와 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ 의 전기화학적 촉매능

이철경[†] · 손헌준*

한국자원연구소 활용연구부, *서울대학교 재료공학부
(1997년 4월 18일 접수, 1999년 1월 30일 채택)

Electrocatalytic Performances of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ prepared by Amorphous Citrate Precursor Method

Churl Kyoung Lee[†] and Hun-Joon Sohn*

Mineral & Materials Processing Div., Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350, Korea

*School of Materials Science & Engineering, Seoul National University, Seoul 136-791, Korea

(Received April 18, 1997; accepted January 30, 1999)

요약 전이금속 산화물은 전기화학적 산소 발생/환원에 대한 bifunctional 촉매효과가 있어 금속-공기 이차전지와 같은 에너지 저장기술 개발에 연구대상이 되어왔다. Amorphous citrate precursor법을 이용하여 perovskite 구조를 갖는 La-Ca-Co 산화물과 pyrochlore 구조를 갖는 Pb-Ru 산화물을 제조하고, 이후 열처리법으로 표면적이 큰 전이금속 산화물 촉매분말을 제조하였다. PTFE 결합 기체확산형 전극의 충방전 실험을 통하여 전기화학적 산소 발생/환원에 대한 좋은 촉매능을 가짐을 확인하였고, $\pm 25 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도를 가하고 공기를 공급하면서 충방전 실험한 결과 100시간 이내에서 두 촉매분말 모두 안정하였다. ACP법으로 제조한 perovskite 구조의 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 과 pyrochlore 구조의 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ 가 이차전지용 공기전극 재료로 사용할 수 있음을 확인하였다.

Abstract: The transition metal oxides have been of interest as bifunctional electrocatalysts for bifunctional air electrodes. The amorphous citrate precursor (ACP) process has been optimized to prepare perovskite ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$) and pyrochlore ($\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$) powders with high surface area, and consequent improvement of the electrocatalytic performance in an air electrode with thermal treatment. PTFE-bonded gas diffusion electrodes loaded with perovskite and pyrochlore catalysts showed good bifunctional performances. The electrodes were fairly stable up to 100 hour in the galvanostatic mode at $\pm 25 \text{ mA/cm}^2$, from which these electrodes offer promise as practical bifunctional air electrodes.

Key words: Transition Metal Oxide, Air Electrode, Bifunctionality, Citrate Precursor

1. 서론

알칼리 용액에서의 산소의 전기화학적 발생/환원은 새로운 고성능 이차전지인 금속-공기전지 (metal-air battery) 개발 측면에서 매우 중요한 반응이다. 기체확산형전극에서 사용하는 탄소의 산소과전압은 매우 크기 때문에 다른 물질을 촉매로 같이 사용하는데 기존의 연료전지계에서는 탄소분말에 분산된 백금을 사용하고 있다. 백금은 산소의 환원에 대한 촉매능만을 지니고 있어 이차전지용 공기전극에는 부적합하며, 고가이기 때문에 대체물질로서 귀금속[1-3], 산화물[4-8], 유기금속 화합물[9] 및 기타 여러 재료[6, 10-12]에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전이금속 산화물 중에 perovskite 구조의 La-Ca-Co 산화물과 pyrochlore 구조를 갖는 Pb-Ru 산화물은 특히 산소에 대한 bifunctionality를 가지고 있어 새로운 공기전극으로서 많은 관심의 대상이 되어 왔다[13-15].

전이금속 산화물을 전극재료로 사용하기 위해서는 단위면적당 비표면적을 극대화시킬 필요가 있는데 이에 대한 방법으로 sol-gel 법의 하나인 amorphous citrate precursor (ACP) 방법이 있다

[13-15]. Perovskite 구조의 La-Ca-Co 산화물을 ACP로 제조하는 연구는 타 연구자에 의해 많이 진행되어 왔다[13-15]. 기존의 acetate decomposition 법에 의한 perovskite는 $2\sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가지지만 ACP법으로는 5배 이상인 $10\sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 산화물을 제조할 수 있다고 알려져 있다[13-15]. 그러나 분말의 표면적은 단위면적당 loading의 양을 결정하는 중요한 인자이기 때문에 고성능 차세대 전지의 전극재료로서 전이금속을 산화물을 이용하기 위해서는 bifunctionality를 가지면서 표면적을 극대화할 필요가 있다. 하지만 ACP 법을 사용하여 하소후 급냉과 같은 열처리를 통한 산화분말의 표면적을 증가시킬 수 있는 연구결과와 발표는 거의 찾아볼 수 없다.

그리고 pyrochlore 구조를 갖는 Pb-Ru 산화물을 제조하는 hydroxide 법은 Horowitz의 연구결과[16]에 의하면 $50\sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖지만 반응시간이 7일 이상의 장시간이 걸리고 반응조건 (용액의 농도, pH 등)의 제어가 매우 어려우며, 비표면적, 존재상 등에 대하여 재현성이 나쁜 단점이 있다. 그러나 제조시간이 짧고 stoichiometry의 제어가 용이하면서 표면적인 큰 산화물분말의 제조가 용이한 ACP을 이용하여 pyrochlore 구조를 갖는 Pb-Ru 산화물을 제조하고 전기화학적 특성을 조사한 연구결과와 발표는 미미하다.

[†] 주 저자 (e-mail: cklee@kigam.rc.kr)

본 연구에서는 이차전지용 공기전극재료로서 전이금속 산화물의 전기화학적 산소 발생 및 환원반응에 대한 연구를 수행하였다. ACP법으로 La-Ca-Co 산화물과 Pb-Ru 산화물을 제조하고, 산화물의 표면적을 증가시킬 수 있는 열처리 방법에 대한 연구를 수행하였으며, 이들 산화물의 전기화학적인 산소 발생/환원에 대한 전기화학적 촉매효과를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 산화물 분말의 제조 및 분석

전이금속 질산염 (reagent grade, J. T. Baker)들을 이용하여 화학양론상수의 비에 따라 용액을 만든 후 1 M citric acid (reagent grade, J. T. Baker)를 같은 부피만큼 첨가한 후 회전식 진공건조기 (rotary vacuum dryer, 65 °C, 50~100 rpm, 2 h, Büchi Rotavapor R-114)에서 비정형 전구체 젤 (amorphous precursor gel)을 만든다[15]. 공기분위기에서 350~650 °C로 2시간 동안 젤을 하소 (calcination)한다. 이때 분말의 표면적을 증가시키는 방법으로 고온의 하소한 분말을 물로 급냉하는 열처리 공정을 추가하였다. 분말은 분쇄한 후 -325 mesh 이하의 분말만을 사용하였다. 비교분석을 위하여 Pb-Ru 산화물을 수산화법 (hydroxide method, HD)으로 제조하였다[16].

전이금속 산화물의 상 (phase)과 비표면적 (specific surface area)은 각각 X-선 회절분석기 (X-ray diffractometer, Cu-k α target, Siemens)와 BET 측정기 (Quantasorb surface area analyzer)를 이용하였다.

2.2. 전극의 제조

전이금속 산화물의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 사용한 기체확산형전극은 산화물 촉매가 함유되어 있는 활성층, 기체공급층과 망사형 백금 전기집전체로 구성되어 있다. 기체공급층은 방수 처리된 55 wt % PTFE (TFE-30, DuPont) 함유 탄소막 (20 μ m, wet-proofed carbon Toray paper, Etek)을 사용하였다.

활성층은 ACP법으로 제조한 전이금속 산화물, 탄소분말과 결합제인 PTFE (15 wt %, TFE-30, DuPont)로 구성되어 있다. Pb-Ru 산화물은 자체가 전기전도도를 가지고 있고 산소 발생 반응에 대한 촉매능을 가지고 있기 때문에 탄소분말을 필요로 하지 않아 이 경우 활성층은 pyrochlore 산화물과 PTFE 만으로 만들었다. 그러나 La-Ca-Co 산화물은 전기전도도가 매우 낮고 perovskite 자체만으로 산소의 전기화학적 양극반응에 대한 촉매능이 나쁘기 때문에 탄소분말과 혼합하여 사용하였다. La-Ca-Co 산화물과 탄소분말의 비는 H₂O₂의 형성과 HO₂의 분해와 같은 전기화학 반응에 영향을 주지만 본 연구에서는 La-Ca-Co 산화물의 양을 25 wt %로 일정하게 하였다[13]. 그리고 탄소분말은 Vulcan XC-72를 불활성분위기 중, 2700 °C에서 1시간 동안 열처리하여 흑연화시켜 사용하였는데, 이는 표면적은 250 m²/g에서 72 m²/g로 감소하지만 알칼리 용액에서 부식이 크게 감소하기 때문이다[15]. 산화물 혹은 산화물-탄소 혼합물을 계면활성제 (Triton X-100, Spectrum Chemical Co.), 0.5~1 cc, 결합제 (dilute 20 wt % PTFE), 0.2~1 cc와 증류수 적당량과 혼합하여 초음파 혼합기로 균질한 slurry를 만들었다. 이 slurry를 방수처리된 탄소막에 paste한 후 상온에서 압축하여 과다한 수분을 제거하였다. 그리고 He 가스를 공급하면서 350 °C에서 15분 동안 열처리를 하여 수분과 Triton을 제거하였다. 충분히 건조된 후 350 °C에서 15분 동안 200 psi 압력을 가하면서 압축소결하였다. 이때 촉매분말의 양은 10 mg/cm²로, PTFE 함량은 10 wt %로 일정하게 하였다. 그리고 전극은 사용 전에 진공 하에서 수시간 동안 30 wt % KOH 전해액을 포화시킨

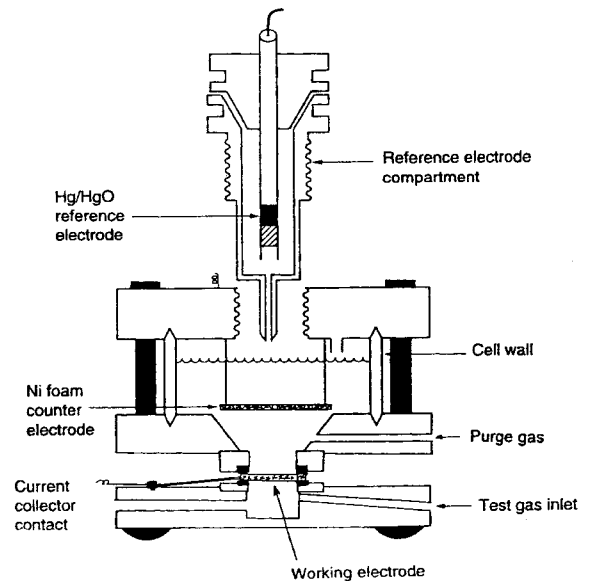


Figure 1. Schematic diagram of the gas diffusion test cell.

후 사용하였다.

그리고 이들 전이금속의 전기화학적 산소 환원 거동을 비교하기 위하여 탄소 (Vulcan XC-72 graphite, Etek)에 분산된 백금분말 (10 wt %)을 위와 같은 방법으로 제조하여 전기화학적 산소 환원 거동을 조사하여 비교하였다.

Vulcan XC-72 탄소분말에 분산처리 된 백금의 양을 5 mg/cm²로 하고, ACP로 제조하여 표면적이 매우 큰 pyrochlore 분말은 10 mg/cm²로, ACP와 급냉처리된 perovskite 분말은 탄소와 중량비 1:3의 비율로 혼합하여 10 mg/cm²으로 하였다.

2.3. 셀의 구성

모든 전기화학적 실험은 기체확산형전극, Hg/HgO 기준전극 (0.095 V vs. SHE)과 망사형 백금 반대전극, 그리고 전해액으로 30 wt % KOH (reagent grade, J. T. Baker)로 구성되어 있는 PTFE 셀을 사용하였다 (Figure 1). 이때 기준전극은 같은 농도의 KOH 전해액을 Luggin capillary에 넣어 기체확산형 전극과 분리하여 사용하였다. 그리고 모든 실험은 상온에서 수행하였고 기체확산전극의 뒷면에서 산소나 공기 (CO₂-free air)를 공급하였다.

전기화학 측정실험은 computer와 연결된 bipotentiostat (Pine RDE4)으로 제어하였으며, 전류/전압의 기록을 위하여 computer와 기록계 (X-Y recorder 혹은 chart recorder, HP series)를 사용하였다. 그리고 전극전압은 기준전극의 위치에 따른 전극전압의 변화를 직접 측정하는 방법으로 전해액의 저항을 측정하였으며, IR free 전극전압 값을 계산하였다. 그리고 측정된 전류값을 전극의 단면적으로 나눈 값을 전류밀도 값으로 사용하였다.

동전위 분극특성을 조사할 때 전류-전위 순환법을 이용하였는데, 백금 혹은 산화물의 전기화학적 표면 산화/환원을 억제하기 위하여 환원영역과 산화영역을 분리하여 전극전압을 변화시키면서 전류의 변화를 측정하였다. 정상상태 전류-전압의 관계는 정전압을 가하고 정상상태의 전류를 측정하는 방법을 이용하였고, 단기 부식실험은 정전류를 가하고 시간에 따른 전극전압을 측정하는 방법을 사용하였다.

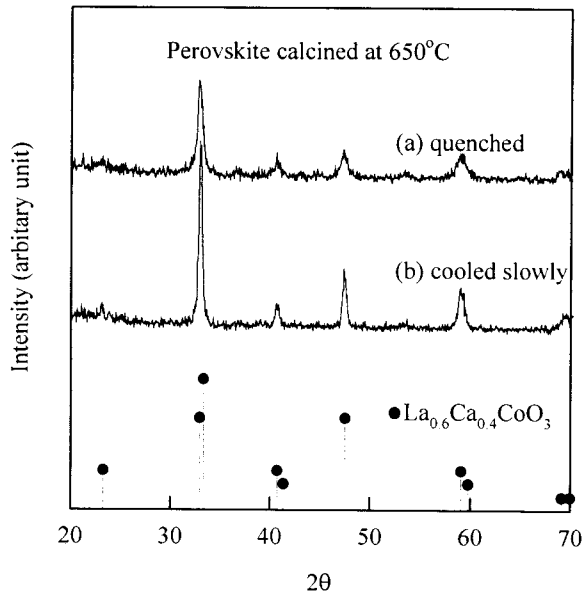


Figure 2. XRD patterns of perovskite powder.

Table 1. Preparation Methods and Surface Areas of Metal Oxide Powders

Method	Materials	Surface area (m^2/g)	reference
Acetate decomposition	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	1.9	14
ACP ¹ & slow cooling	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	15.2	15, this study
ACP ¹ & quenching	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	33.3	this study
Hydroxide method	PbRuO_3	3.1	this study
ACP ¹ & slow cooling	PbRuO_3	11.3	this study
ACP ¹ & quenching	PbRuO_3	11.5	this study

¹; amorphous citrate precursor

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화물 분말의 분석

La-Ca-Co가 0.6:0.4:1의 몰비를 갖는 비정형 전구체 젤을 650 °C에서 하소한 후 로 안에서 서냉 (1 °C/min)한 분말과 물로 급냉 시킨 분말을 X선 회절기로 분석한 결과를 Figure 2에 도시하였다. X선 peak pattern을 보면 산화물이 perovskite 구조를 갖는 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 단일상으로 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 HD 법으로 제조한 산화물 분말과 ACP로부터 만든 Pb-Ru 젤을 350 °C에서 하소한 후 서냉 및 급냉한 산화물의 X선 회절분석 결과를 Figure 3에 도시하였다. 이 결과로부터 pyrochlore 구조를 갖는 PbRuO_3 분말을 HD 법과 ACP법으로 제조할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 분말의 건조와 하소 과정에서 이차상 (secondary phase)인 RuO_2 가 생성되었다.

각 촉매분말의 표면적을 BET 법으로 측정하여 Table 1에 수록하였다. Perovskite의 경우 ACP법으로 제조한 분말은 기존의 acetate 분해법으로 제조한 분말[14]에 비하여 7배 이상인 15 m^2/g 의 표면적을 가지며[15], 급냉공정을 추가하므로서 서냉 방법에 비하여 2배 이상인 33 m^2/g 의 표면적을 갖는 La-Ca-Co 산화물 분말을 제조할 수 있다. Pyrochlore 구조의 Pb-Ru 산화물을 HD법과

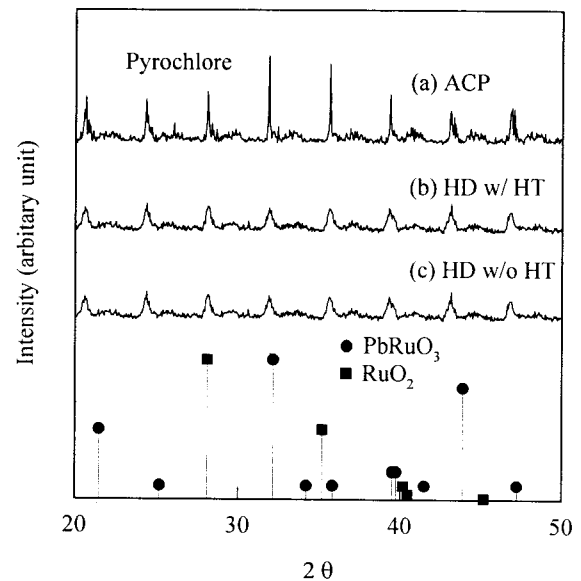


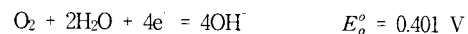
Figure 3. XRD patterns of pyrochlore powder.

ACP법으로 제조할 수 있지만 ACP법의 경우, 열처리 여부와 관계없이 최종분말의 표면적은 3배 이상인 11.3~11.5 m^2/g 로 큰 차이가 난다.

ACP법으로 산화물의 제조하였을 때 분말의 표면적이 크게 증가하는 것은 젤의 갑작스런 팽창에 의한 crack으로 발생 때문으로 생각되며, 급냉에 의한 표면적의 증가는 하소하는 동안 젤의 팽창과 급냉으로 인한 micro-crack의 생성이 증가하기 때문으로 사료된다. Pyrochlore의 경우 서냉과 급냉방법에 의하여 분말의 표면적이 큰 차이가 없는 이유는 하소온도가 350 °C로 낮기 때문에 급냉의 효과가 없는 것으로 생각된다.

3.2. 분극특성

알칼리 용액 중 산화물 전극 표면에서 산소의 발생 및 환원반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



여기서 E_0° 는 표준전위이며, 30 wt % KOH 용액, pH가 15.2에서 평형전위, E_0 는 산소의 분압이 1 atm이고, 물의 활동도가 0.75라고 하였을 때, Nernst 식으로부터 0.334 V이다.

Figure 4는 각 촉매분말을 기체확산형태의 전극으로 만들고 산소를 기체확산층을 통하여 공급하면서 상온, 30 wt % KOH 용액에서 전극전압을 2 mV/sec 속도로 변화시키면서 전류변화를 측정 한 전류-전압 순환 측정의 결과이다. ACP와 급냉 열처리 방법으로 제조한 두 촉매분말을 담지한 전극의 산소 환원반응 거동을 백금 촉매전극의 경우와 비교하였을 때, 두 산화물의 촉매능이 백금의 경우와 비교할 만함을 볼 수 있다. 또한 이들 전이금속 산화물의 같은 분말 표면에서 동시에 양극반응인 산소의 발생에 대해 촉매효과가 있음을 볼 수 있다. 따라서 ACP로 제조한 perovskite나 pyrochlore가 이차전지용 공기전극 재료로서 전기화학적 산소 발생/환원에 대한 bifunctional electrocatalyst임을 알 수 있다. 더욱이 pyrochlore의 경우, 낮은 전압 범위 (-0.1~0.1 V vs. SHE)에서 백금촉매 보다 큰 산소 환원전류를 갖는 것을 볼 수 있다.

Figure 5는 여러 방법으로 제조한 전이금속 산화물의 분극특성 결과로서 용액의 저항을 보정한 IR free값이며, 정전압을 가하였을

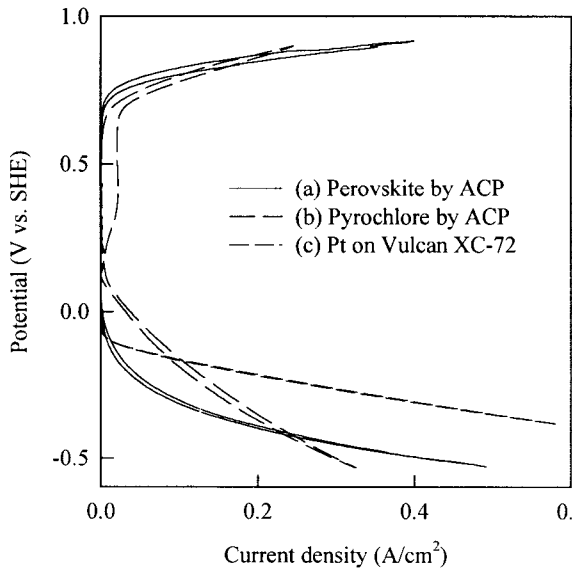


Figure 4. Cyclic voltammety of the gas diffusion electrodes. (25 °C, 30 wt % KOH, O₂, 2 mV/sec)

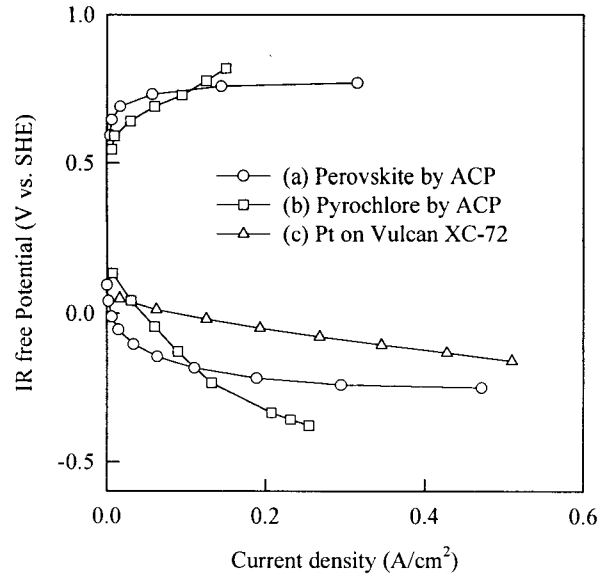


Figure 6. Steady state polarization curve of the gas diffusion electrodes. (25 °C, 30 wt % KOH, O₂)

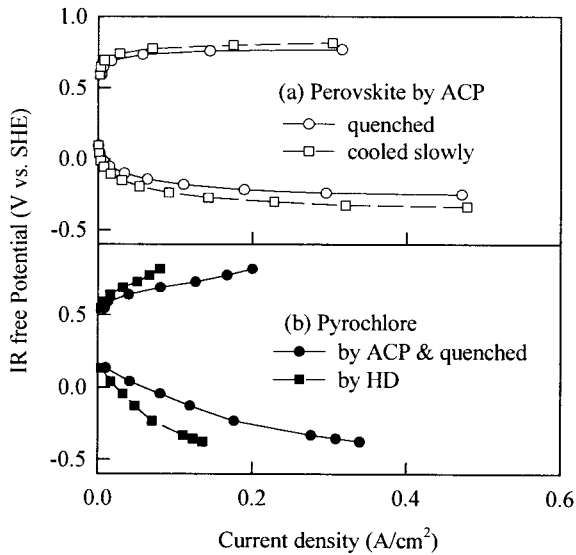


Figure 5. Steady state polarization curve of the gas diffusion electrodes. (25 °C, 30 wt % KOH, O₂)

때 정상상태의 전류를 측정하여 도시하였다. 정전류를 가하면서 기체 확산 전극과 Luggin capillary 팁과의 거리에 따른 전극전압의 변화를 측정하고, 이 결과로부터 용액의 저항을 계산하였다. 예를 들어 전극간 거리가 0.29 cm에서 30 wt % KOH 전해액의 저항은 0.273 Ω 이어서 이 값을 기준으로 정상상태의 전극전압을 보정하였다.

급냉에 의해 제조된 perovskite 분말 전극의 양극/음극 전류가 같은 전위범위에서 서냉한 경우의 시료에 비하여 매우 큰 것을 볼 수 있다 (Figure 5(a)). IR free 전위가 0.7 V와 -0.1 V에서 서냉한 시료는 양극/음극전류가 12 mA/cm²와 -16 mA/cm²인데 반하여 급냉한 시료의 경우 24 mA/cm²와 -36 mA/cm²로 거의 2배에 이른다. 이는 Table 1에서의 표면적 차이와 유사한 것으로 보아 급냉의 열처리가 perovskite 구조에는 영향을 주지 않고 다만 표면적의 증가에 영향을 준 것으로 생각된다.

또한 ACP법-급냉에 의한 제조한 pyrochlore의 경우, 전류가 HD 법에 의한 시료보다 매우 큼을 볼 수가 있다(Figure 5(b)). IR free 전위가 0.6 V와 0.0 V에서 HD법에 의해 제조한 시료의 양극/음극 전류가 7 mA/cm²와 -25 mA/cm²인데 반하여 ACP-급냉한 시료의 경우 16 mA/cm²와 -62 mA/cm²로 거의 2.5배에 이른다. 양극/음극 전류와 표면적의 증가 경향이 유사한 것으로 보아 분말의 결정구조나 촉매특성의 변화가 없이 표면적이 큰 Pb-Ru 분말을 ACP법으로 제조할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 ACP법은 공기전극 재료로서 perovskite나 pyrochlore 분말을 제조하는 데 효과적인 방법이며, 후 열처리 공정을 추가함으로써 결정구조의 변화 없이 분말의 표면적을 증가시킬 수 있었다. ACP법으로 제조한 perovskite 구조의 La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃과 pyrochlore 구조의 PbRuO₃가 산소의 발생/환원 반응에 대한 좋은 bifunctional electrocatalyst임을 확인하였다.

Figure 6은 ACP와 급냉으로 제조한 전이금속 산화물의 정상상태 분극특성 결과로서 -0.7~0.7 V 범위의 저전류 구간에서는 Pb-Ru pyrochlore 전극이 La-Ca-Co perovskite의 전극에 비하여 양극/음극 모두 큰 전류값을 가짐을 볼 수 있다. 반면에 -0.7 이하 혹은 0.7 V 이상의 고전류 구간에서는 La-Ca-Co perovskite 전극이 Pb-Ru pyrochlore 전극에 비하여 높은 전류값을 가짐을 볼 수 있다. Perovskite는 자체가 전기전도도가 낮고 양극반응에서의 촉매능이 우수하지 않기 때문에 탄소와 혼합하여 사용하여야 하므로 같은 촉매분말 양을 기준으로 할 때보다 전극 전체 무게나 부피를 기준으로 하면 에너지 밀도 (specific energy density)는 pyrochlore에 비하여 낮다. 반면에 pyrochlore는 자체가 전기전도도를 가지며, 전기화학적 산소발생에 대한 촉매능이 좋기 때문에 perovskite에 비하여 상대적으로 적은 무게, 적은 부피로 큰 전류값을 가진다. 따라서 실제 전지의 작동범위라 할 수 있는 -0.7~0.7 V vs. SHE 범위에서 Pb-Ru pyrochlore가 보다 나은 이차전지용 공기전극 재료임을 알 수 있다.

ACP와 급냉공정으로 제조한 perovskite 구조의 La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃과 pyrochlore 구조의 PbRuO₃로 만든 기체확산형 전극에 ±25 mA/cm²의 정전류를 가하고, 상온에서 공기 (CO₂ free air)를 공급하면서 시간에 따른 전극전압의 변화를 측정하여 Figure 7에 도시하였다. 두 촉매분말 모두 100시간까지 매우 안정함을 볼 수 있다.

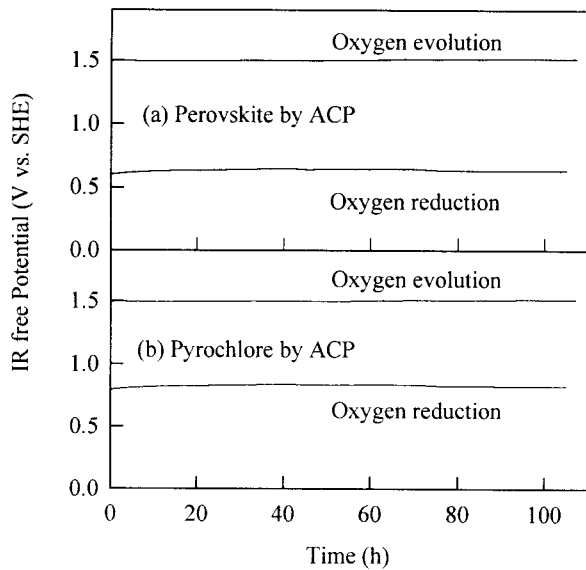


Figure 7. Short-term stability characteristics of the gas diffusion electrodes. (25 °C, 30 wt % KOH, CO_2 free air, $\pm 25 \text{ mA/cm}^2$)

따라서 ACP로 제조한 perovskite, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 과 pyrochlore, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ 가 이차전지용 전극재료로서 양호한 물질임을 다시 한번 확인하였다.

4. 결 론

알칼리 용액에서 전기화학적 산소 발생/환원에 대한 bifunctional electrocatalyst는 금속-공기 이차전지와 같은 에너지 저장기술 개발에 연구대상이 되어 왔다. Amorphous citrate precursor법을 이용하여 perovskite 구조를 갖는 La-Ca-Co 산화물과 pyrochlore 구조를 갖는 Pb-Ru 산화물을 제조하고, 이후 급냉 열처리로 표면적이 매우 큰 전이금속 산화물 촉매분말을 제조할 수 있었다. 이들 산화물들을 이용하여 PTFE를 결합제로한 기체확산형 전극을 제조하고 산소에 대한 전기화학적 촉매능을 조사하였다. 두 촉매분말 모두 전기화학적 산소 발생/환원에 대한 좋은 촉매능을 가짐을 확인하였다. 그리고 전기전도도와 산소의 전기화학적 산화에 대한 촉매능이 우수한 pyrochlore 구조의 Pb-Ru 산화물이 이차전지용 공기전극 재료로 적합하였다. 단기 정전류 조건에서 충방전 실험을 한 결과 두 촉매분말 모두 100시간 이내에서 안정하였다. 그 결과들로부터 ACP법으로 제조한 perovskite 구조의 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 와

pyrochlore 구조의 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ 가 이차전지용 공기전극 재료로 사용할 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 해외 post-doc 연수 프로그램에 의한 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Poirier and E. Stoner, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 425 (1994).
2. Y.-F. Yang and Y.-H. Zhou, *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 271 (1995).
3. Y.-F. Yang, Y.-H. Zhou, and C.-S. Cha, *Electrochim. Acta*, **40**, 2579(1995).
4. A. M. Kannan, A. K. Shukla, and S. Sathyanarayana, *J. Power Sources*, **25**, 141(1989).
5. R. Larsson and L. Johansson, *J. Power Sources*, **32**, 253 (1990).
6. T. Kudo, H. Obayashi, and M. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 323(1977).
7. S. P. Jiang and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3442(1990).
8. N. Krstajic and S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2675 (1995).
9. M. Tsionsky and O. Lev, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2132 (1995).
10. A. N. Jain, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 1871(1995).
11. C. Fisher, N. Alonso-Vante, S. Fiechter, and H. Tributsch, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 1004(1995).
12. N. Miura, H. Horiuchi, Y. Shimizu, and N. Yamazoe, *Nippon Kagaku Kaishi*, 617(1987).
13. Y. Shimizu, K. Uemura, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1979(1988).
14. Y. Shimizu, K. Uemura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3430(1990).
15. S. Müller, K. A. Striebel, and O. Haas, *Electrochim. Acta*, **39**, 1661(1994).
16. H. S. Horowitz, J. M. Longo, and J. I. Haberman, *U.S. Patent* 4,129,525, (1978).