

알칼리형 연료전지용 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 기체확산전극의 산소환원반응

심종표·박용석·이흥기*·박수길**·이주성

한양대학교 공업화학과, *우석대학교 화학과, **충북대학교 공업화학과
(1996년 7월 27일 접수, 1996년 9월 4일 채택)

Oxygen Reduction Reaction of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ of Gas Diffusion Electrode in Alkaline Fuel Cell

Joong-Pyo Shim, Yong-Suk Park, Hong-Ki Lee*, Soo-Gil Park**, and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

*Dept. of Chemistry, Woosuk Univ., Chonbuk 565-800, Korea

**Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk Nat'l Univ., Chungbuk 360-763, Korea

(Received July 27, 1996, Accepted August 4, 1996)

요 약 : Citrate process로 제조한 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 에서 Ca이 20mole% doping된 perovskite oxide가 산소환원반응에 대해 가장 높은 전류밀도와 specific activity를 보여주었으며 cyclic voltammogram에서 carbon만으로 제조된 전극에서보다 carbon과 perovskite oxide를 혼합한 전극에서 높은 산소흡착/탈착전류를 보였다. 입자크기분포와 소결효과에 의해 900°C, 5시간 공기중에서 소결한 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 가 산소환원반응에 대한 전기화학적 촉매특성이 우수하였다.

Abstract: The $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ prepared by a citrate process was shown to have higher oxygen reduction current density and specific activity than LaCoO_3 , $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$. In the cyclic voltammogram, an oxygen desorption peak of a $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ + carbon electrode was larger than that of a only carbon electrode. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ sintered at 900°C for 5 hours was shown high oxygen reduction current density because of the particle size distribution and sintering effect.

1. 서 론

알칼리 수용액에서 전기화학적 산소환원반응은 metal-air battery, alkaline fuel cell, chlor-alkali process 등에 많이 이용되고 있으며[1-3] 촉매로는 귀금속으로서 Pt[4]나 Ag[5, 6] 등이 사용되며 산화물로는 perovskite, spinel 등[7]이 사용되고 있다. 고가의 귀금속촉매는 가격면에서 경쟁력이 약하기 때문에 저가의 산소환원반응촉매로 산화물이 많이 연구되고 있으며 알칼리형 연료전지의 산소촉매로서 perovskite type oxide인 LaMO_3 (M=Co, Mn, Fe 등)이 많이 연

구되고 있다[8]. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 나 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 는 산소환원반응에 상당히 활성이 높은 것으로 보고되어지고 있다. 촉매물질의 활성은 물질 고유의 특성과 물질의 전기화학적 표면적, 전극내부의 기공구조 등에 의해 좌우된다. 일반적인 perovskite oxide의 제조방법인, 각각의 oxide에 의한 고상반응은 합성 후 입자크기가 상당히 증가하여 표면적이 감소하게 된다. 높은 표면적을 가진 perovskite oxide를 제조하기 위해 citric acid를 이용하여 합성하는 방법을 많이 이용하고 있다[9].

본 연구에서는 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4$)를

citric acid를 이용하여 높은 표면적을 가진 촉매분말을 제조하여 산소환원반응 특성을 조사하였다. Ca의 doping양에 따른 특성과 소결온도가 미치는 영향을 조사하여 산소환원반응에 대한 전기화학적 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

전해질 제조에 사용한 KOH는 일본 Shinyo사의 특급시약을 그대로 사용하였으며 결합재로 사용한 PTFE(polytetrafluoroethylene)은 미국 Du Pont사의 Teflon 30J(0.2~0.4 μm)를 사용하였다. Lanthanum, calcium, cobalt의 nitrate는 Aldrich사의 시약을 그대로 사용하였다. 전극에 혼합하는 carbon은 Cabot사의 Vulcan XC-72(비표면적 254 m^2/g)를 900 $^\circ\text{C}$ 로 5시간 동안 환원성분위기에서 가열처리하여 carbon 표면에 흡착되어 있는 불순물과 작용기를 제거하였다.

2.2. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 의 제조

La, Ca, Co의 nitrate를 각각의 정해진 몰수로 취하고 citric acid와 ethylene glycol을 1몰씩 혼합하여 물에 녹여 solution 상태로 만든 후 60 $^\circ\text{C}$ 에서 물을 서서히 증발시키며 citric acid와 ethylene glycol과 각각의 nitrate가 고분자화되어 gel화시킨 후 150 $^\circ\text{C}$ 에서 완전히 건조하여 고분자화된 precursor 분말을 제조하였다. 제조된 precursor의 citric acid와 ethylene glycol을 제거하기 위해 400 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 1차로 소결한 후 600, 700, 800, 900, 1000 $^\circ\text{C}$ 에서 5시간씩 소결하여 Ca이 doping된 lanthanum cobaltate를 제조하였다.

2.3. 기체확산전극제작

전극은 두 부분으로 나누어 제작하였는데, 먼저 기체확산층은 gas의 확산을 원활히 하고 전해질의 범람을 막기 위해 carbon paper에 PTFE를 40wt% 함침하여 사용하였고 촉매층은 미세기공을 발달시켜 전해질의 함침을 적절히 조절하고 gas의 확산을 조절하며 기계적인 물성을 갖추기 위해 적당량의 PTFE를 촉매분말 및 응집제인 isopropyl alcohol과 혼합하여 분산시켜 paste 상태로 만든 후 rolling법에 의해 제작하였다. 이렇게 제작된 촉매층과 기체확산층을

340 $^\circ\text{C}$ 에서 hot pressing하여 접착하였다[10].

2.4. 기기분석

전극의 전기화학적 특성고찰에 필요한 half cell은 실험실에서 직접 제작하였으며 여기에 Potentiostat/Galvanostat(EG & G Parc., Model 273A)를 연결하여 실험하였다. Reference electrode는 가역수소전극(reversible hydrogen electrode)를 사용하여 25 $^\circ\text{C}$, 6N KOH의 수소평형전위를 기준으로 정하였고, counter electrode는 백금망을 사용하였으며 working electrode는 전해질과 접촉하는 면적을 1 cm^2 이 되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ca doping양에 따른 lanthanum cobaltate의 물리적 특성 변화

LaCoO_3 의 La site에 Ca을 0, 20, 40mole% doping하여 900 $^\circ\text{C}$ 에서 5시간 소결한 촉매분말에 대한 XRD patterns을 Fig. 1에 나타내었다. LaCoO_3 를 900 $^\circ\text{C}$ 에서 5시간 소결함에 따라 hexagonal 구조의 perovskite type oxide의 고유한 특성 peak가 나타나고 있으며 Ca을 20, 40mole% doping하여도 perovskite 구조가 파괴되지 않았음을 알 수 있었다. Perovskite type oxide는 ABO_3 의 분자식을 가지는데 A 위치에는 희토류 원소 또는 알칼리토금속과 같은 양이온이 산소이온과 12배위를 하며 B 위치에는 전이금속의 양이온이 산소이온과 6배위를 하고 있는 구조이다. Perovskite의 이상적인 구조는 다음 관계식이 성립해야 한다.

$$R_A + R_O = t\sqrt{2} (R_B + R_O)$$

R_A , R_B , R_O 는 각각 A, B, 산소이온의 반경이며 t 는 tolerance factor라고 하며 대략 0.75~1.0값을 가진다. 만약 이 한계를 벗어나면 perovskite 구조를 벗어난 다른 구조를 가지는 것으로 알려져 있다[11]. La^{3+} 의 이온반경은 12배위를 할 경우 1.36 \AA 이고 Ca^{2+} 는 1.34 \AA 으로 거의 비슷한 값을 보이고 있어 Ca이 doping되어도 perovskite 구조를 유지할 수 있을 것으로 예상된다.

Ca이 doping됨에 따라 각각의 화합물의 소결조건이 달라지게 되고 이로 인해 각 화합물의 물리적, 화학적 특성이 변하게 된다. 즉, doping양의 변화로 인

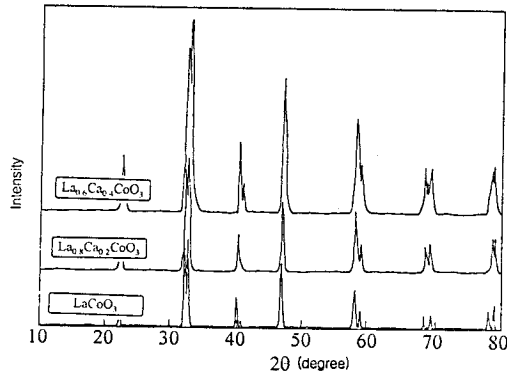


Fig. 1. XRD patterns of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ sintered at 900°C for 5 hours.

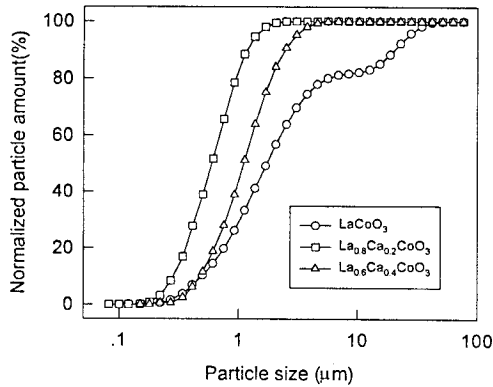


Fig. 2. Particle size distribution of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ sintered at 900°C for 5 hours.

해 소결조건이 변하기 때문에 같은 온도에 소결한 화합물은 입자크기, 표면적, 밀도 등이 달라지게 된다. Ca를 doping시킨 $LaCoO_3$ 를 900°C, 5시간 소결하여 얻은 촉매분말의 입자크기변화를 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 perovskite는 0.5~5.0 μm 이내의 입자크기분포를 나타내고 있으며, Ca이 20mole% doping되었을 때 가장 작은 입자크기 분포를 나타내었다. 평균 입자크기는 $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ 가 0.59 μm , $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$ 가 1.09 μm , $LaCoO_3$ 가 1.71 μm 를 나타내었다.

Table 1에 BET 표면적과 전기전도도를 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이 Ca의 doping양의 변화에 따른 소결효과로 인해 입자크기의 변화와 더불어 BET 표면적에도 변화가 생긴다. 일반적으로 입자크기가 감소함에 따라 단위무게당 표면적은 증가하게

Table 1. BET Surface Area and Electrical Conductivity of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ sintered at 900°C for 5 hours

	Surface area(m ² /g)	Conductivity(S/cm)
$LaCoO_3$	17.57	0.05
$La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$	11.27	18.86
$La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$	15.97	7.69

된다. 그러나 $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ 의 경우는 입자크기가 가장 작은 $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ 가 가장 작은 표면적을 나타내었으며 가장 큰 입자크기를 보인 $LaCoO_3$ 가 가장 큰 표면적을 나타내었다. 소결온도는 동일하게 유지하였지만 각 화합물의 표면구조가 서로 다르고 그로 인해 $LaCoO_3$ 의 입자크기는 크지만 기공이 잘 발달된 화합물임을 알 수 있었다. 전기전도도는 Ca이 20mole% doping되었을 때가 가장 높은 전기전도도를 나타내었다.

3.2. $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ 의 산소환원반응에 대한 전기화학적 특성

Perovskite type oxide의 전기전도도가 높지 않기 때문에 전극의 전기전도도를 높이기 위해, 전극 내의 기체확산과 전해질의 확산을 원활히 하기 위해 전극 제조시 porous하고 전기전도도가 높은 carbon을 혼합하게 된다. $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ 에 carbon을 50wt% 혼합한 촉매분말에 PTFE를 40wt% 첨가하여 기체확산 전극을 제조한 후 산소환원반응에 대한 전류밀도를 측정하였다. Fig. 3에서는 전극 내 carbon과 perovskite oxide의 함량비가 50/50wt%이고, 이때 perovskite loading 양이 2.6mg/cm²인 $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ 전극을 25°C, 6N KOH에서 측정한 산소환원반응에 대한 분극시의 전류밀도변화를 나타내었다. 분극에 대한 전류밀도곡선은 일반적인 산소환원반응에 대한 곡선을 나타내고 있으며, Ca이 20mole% doping되었을 때 가장 높은 전류밀도를 나타내었지만 40mole% doping한 것과 doping하지 않은 perovskite는 비슷한 전류밀도를 나타내었다. Doping됨에 따라 촉매자체의 전기전도도가 달라지지만 전극 내 carbon을 혼합하여 전기저항을 최소로 하기 때문에 전기전도도 차이에 따른 산소환원반응에 대한 변화는 없을 것이라 가정할 수 있기 때문에 산소환원반응에 대한 전류밀도의 차이는 각 촉매의 전기화학적 활성의 차이라고 할 수

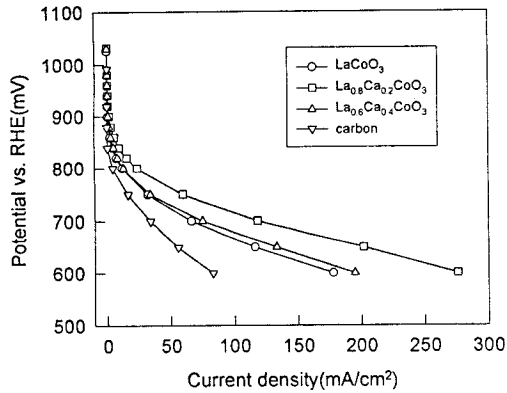


Fig. 3. Current-potential curve of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ sintered at 900°C for 5 hours ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3/\text{carbon}=50/50\text{wt}\%$, catalyst loading $2.6\text{mg}/\text{cm}^2$).

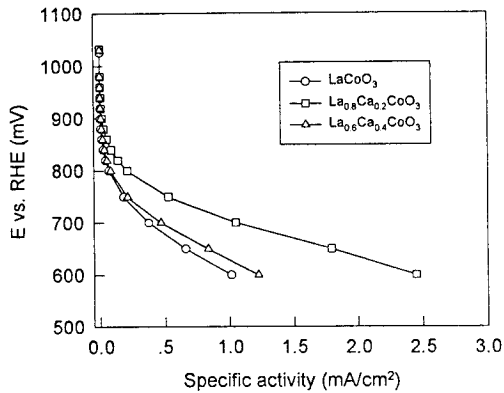


Fig. 4. Specific activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ sintered at 900°C for 5 hours ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3/\text{carbon}=50/50\text{wt}\%$, catalyst loading $2.6\text{mg}/\text{cm}^2$).

있다. Doping됨에 따라 산소환원반응에 대한 전류밀도가 달라지는 이유는 정확히 밝혀지고 있지는 않지만 doping양에 따른 각물질의 고유한 촉매 특성이라 생각된다.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 의 specific activity를 Fig. 4에 나타내었다. Table 1에 의하면 Ca이 20mole% doping되었을 때 가장 작은 BET 표면적을 나타내었지만 산소환원반응에 대한 전류밀도는 가장 높은 값을 나타내었으며 specific activity 또한 높은 값을 나타내었다. LaCoO_3 의 경우는 가장 높은 표면적을 가지지만 산소환원반응에 대한 전류밀도는 가장 낮은 값을 보였다

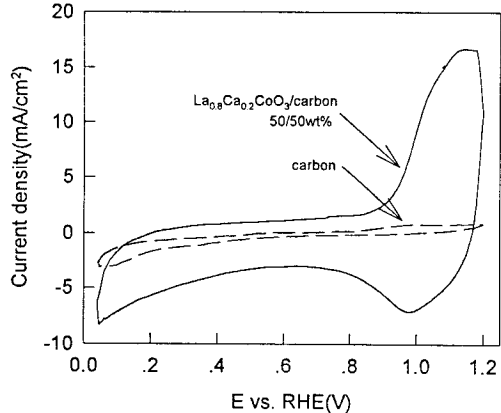


Fig. 5. Cyclic voltammogram of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ sintered at 900°C for 5 hours (catalyst loading $2.6\text{mg}/\text{cm}^2$).

단위표면적당 전류밀도 또한 가장 낮았다. 이로써, perovskite 물질자체의 촉매 특성은 Ca이 20mole%가 doping되었을 때 가장 높은 특성을 보임을 알 수 있었다.

Cyclic voltammetry를 이용하여 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 의 산소흡착/탈착반응을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. Carbon만으로 제조한 전극의 경우 산소흡착/탈착전류가 아주 낮지만 carbon을 50wt% 함유한 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 전극의 경우 0.98V(vs. RHE)에서 산소종의 탈착전류와 1.12V에서 흡착전류가 크게 나타나고 전류의 크기 또한 carbon만으로 제조한 전극보다 월등히 크게 증가하였다. Perovskite 첨가에 의해 산소종의 흡착/탈착이 증가하고 그로 인해 산소환원반응이 크게 증가하게 된다.

3.3. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 의 소결온도에 따른 산소환원반응 특성

촉매 특성이 우수한 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 의 소결온도변화에 대한 전기화학적 특성변화를 살펴보기 위해 700, 800, 900, 1000°C에서 5시간 소결한 촉매분말의 XRD patterns을 Fig. 6에 나타내었다. 400°C에서 2시간 소결한 경우 cobalt oxide와 lanthanum oxide 구조가 나타나고 있지만 700°C에서부터 hexagonal 구조의 perovskite oxide의 단일상이 나타나고 있다. Citric acid와 ethylene glycol을 제거하기 위해 400°C에서 2시간 소결함에 따라 nitrate가 분해하면서 1차적으로 oxide가 형성된 후 소결온도증가에 따라 형

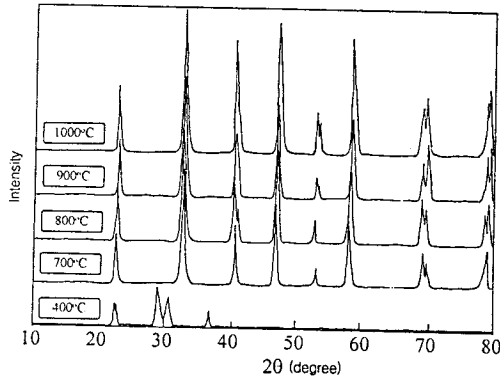


Fig. 6. XRD patterns of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ (sintering time 5 hours).

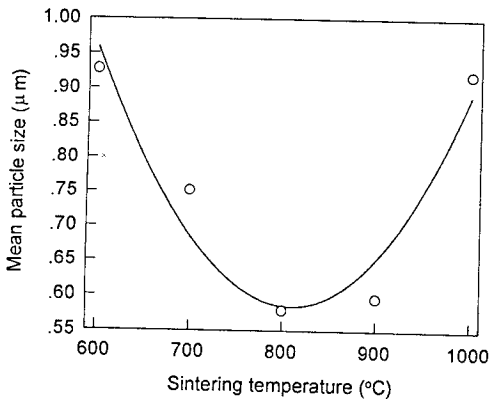


Fig. 7. Particle size distribution of $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ on sintering temperature (sintering time 5 hours).

성된 각각의 oxide가 perovskite로 합성되며, 일반적으로는 500°C 이상에서 소결함으로써 perovskite가 합성된다고 보고되어지고 있다. 그러나 소결온도와 소결시간에 따라 perovskite oxide의 구조적인 완전성이 다르기 때문에 물리적, 화학적 특성이 달라질 거라 생각되며, 촉매 특성 또한 변화할 것이라 생각된다. 소결온도에 따른 $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ 의 입자크기분포를 Fig. 7에 나타내었다. 입자크기는 600°C에서 800°C까지 감소하다가 900°C에서 다시 증가하였다. 입자크기의 감소와 증가를 조사하기 위해 sol-gel법으로 제조한 precursor의 열분석을 Fig. 8에 나타내었다. Precursor에는 ethylene glycol, citric acid, 각각의 질산염이 서로 고분자 network를 형성하여 하나의 큰 입자를 이루고 있다. Fig. 8에서 350°C 이전의 60% 정도의 중량감소는 ethylene glycol의 증발

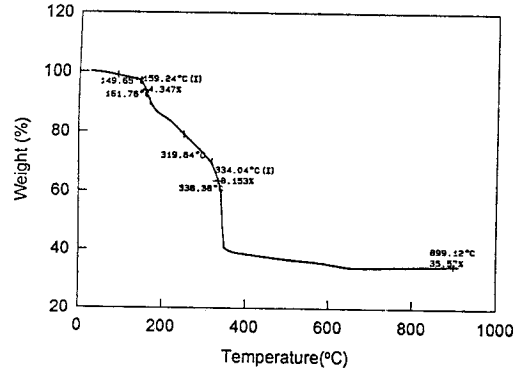


Fig. 8. TGA of $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ precursor.

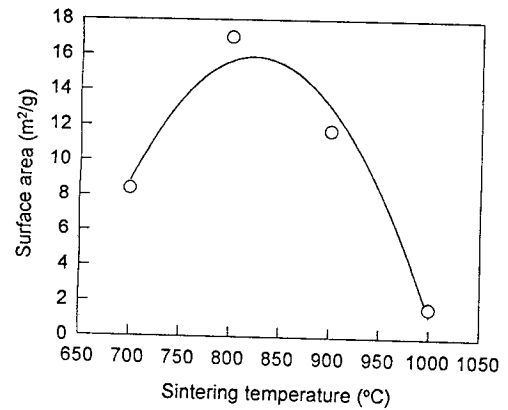


Fig. 9. BET surface area of $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ on sintering temperature (sintering time 5 hours).

과 citric acid의 열분해, ethylene glycol과 citric acid, nitrate에 의해 형성된 고분자 network의 열분해, nitrate가 NO₂로 제거되어 나타나는 것으로 생각된다. 350°C에서 650°C까지의 소량의 중량감소는 잔류하고 있던 citric acid가 carbonization된 후 서서히 대기 중의 산소에 의해 산화되거나 미량 존재하는 nitrate의 분해로 생각되며, 650°C 이상에서는 중량 변화가 거의 없는 것으로 나타나고 있다. Fig. 7의 800°C까지의 입자크기감소는 TGA에서 나타나는 것처럼 600°C 이상에서도 소량의 중량감소가 있는 것으로 보아 citric acid에 의해 고분자화되어 있던 거대한 입자가 citric acid의 carbonization 후 산화에 의해 결정들사이의 연결고리로 작용하던 citric acid가 제거되어 입자가 쪼개지는 효과로 생각되어진다. 소결온도가 600°C에서부터 증가함에 따라 잔류 citric acid의 제거에 의해 입자크기가 감소하다가 800°C

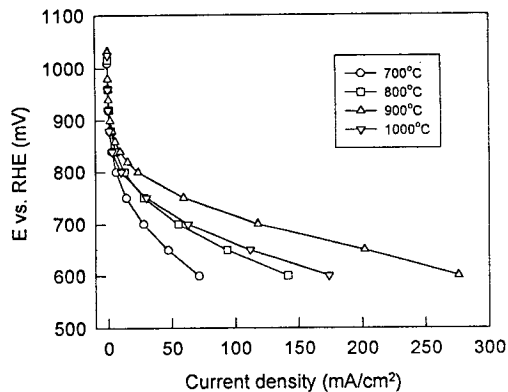


Fig. 10. Current-potential curve of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ (sintering time 5 hours, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3/\text{carbon}=50/50\text{wt}\%$, catalyst loading $2.6\text{mg}/\text{cm}^2$).

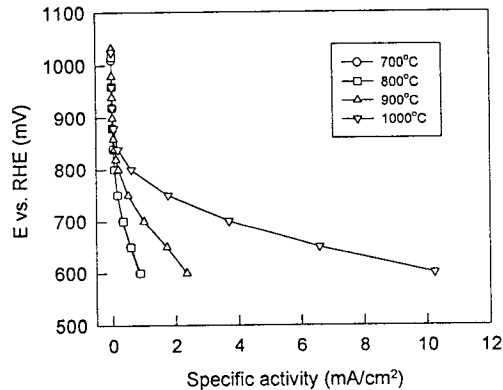


Fig. 11. Specific activity of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ (sintering time 5 hours, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3/\text{carbon}=50/50\text{wt}\%$, catalyst loading $2.6\text{mg}/\text{cm}^2$).

이후부터는 소결효과에 의해 각각의 입자들이 다시 agglomeration을 일으켜 입자크기가 증가하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 9는 소결온도에 따른 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 의 BET 표면적을 나타내었다. 일반적인 경우와 마찬가지로 입자크기가 감소함에 따라 표면적은 증가하고 다시 800°C 이후 입자크기의 증가에 따라 표면적이 감소하고 있음을 보여주며 800°C에서 소결한 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 의 BET 표면적은 $17.1\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

소결온도에 따른 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 의 산소환원반응에 대한 전류밀도변화를 Fig. 10에 나타내었다. 전극은 carbon이 50wt% 혼합되어 있고 산소환원반응실험은 25°C, 6N KOH에서 행하였다. 700°C에서 900°C까지 전류밀도가 증가하다가 1000°C에서는 다시 감소하는 것을 볼 수 있었다. 700°C의 경우는 perovskite내에 소량의 citric acid 잔류물에 의한 영향과 소결효과로 인해 hexagonal 구조의 perovskite가 완전히 이루어지지 않아 촉매 특성에 영향을 줄 것으로 생각되고 1000°C의 경우 perovskite 구조는 완전히 이루어졌지만 입자크기의 증가로 인한 산소환원반응에 대한 전기화학적 표면적의 감소로 인해 전류밀도가 감소되었을 것이라 생각된다. 800°C와 900°C는 citric acid의 제거와 perovskite 구조의 소결성이 적절히 배합된 것이라 생각된다.

단위표면적당 생성되는 산소환원반응에 대한 전류밀도를 Fig. 11에 나타내었다. 단위표면적당 촉매능은 1000°C에서 소결한 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 가 가장 높음을

보여주고 있으며 700°C와 800°C는 거의 같은 성능을 보여주고 있다. Fig. 10에서 700°C와 800°C의 산소환원반응에 대한 전류밀도가 차이는 이유가 perovskite의 소결성이 아닌 촉매표면적의 차이에 기인한 것으로 생각할 수 있으며 900°C부터 촉매적 특성을 소결성과 연관지을 수 있을 것이다. 그리고 입자크기는 제일 컸지만 소결효과에 의해 perovskite의 hexagonal 구조가 이상적으로 이루어질수록 촉매능은 점점 증가할 것이라 예상된다. 그러나 소결온도가 증가할수록 입자크기는 증가하므로 실제 전극에서 산소환원반응에 대한 전기화학적 표면적이 줄어들기 때문에 전류밀도는 감소하게 된다.

4. 결 론

1. 본 연구에서 citrate process로 900°C, 5시간 소결한 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4$)에서 입자크기는 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 가 가장 작았으며 BET 표면적은 LaCoO_3 가 가장 높았다.

2. 산소환원반응에 대한 전류밀도와 specific activity는 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 가 가장 높아서 산소환원반응에 대한 전기화학적 촉매 특성이 가장 우수하였다.

3. Carbon에 perovskite oxide를 첨가함에 따라 산소의 흡착/탈착전류가 크게 증가하여 산소의 산화환원반응에 대한 촉매 특성이 높음을 알 수 있었다.

4. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 를 공기중에서 900°C, 5시간 소결함에 따라 입자크기분포와 촉매의 소결효과에 의해

산소환원반응에 대한 전기화학적 촉매 특성이 우수하였으며, 단위표면적당 촉매 특성은 소결온도가 증가함에 따라 상승하였다.

감 사

본 연구는 국방부 국방과학연구소에서 시행한 장기 기초연구과제수행에 의한 연구 결과이며 연구비를 지원해주신 국방과학연구소에 감사드리는 바입니다.

참 고 문 헌

1. J. P. Shim, H. K. Lee, S. K. Park, and J. S. Lee, *Synthetic Metals*, **71**, 2261(1995).
2. H. K. Lee, J. P. Shim, H. J. Kim, J. S. Lee, and Y. K. Kong, *Proceeding of 36th Power Sources Conference*(1994).
3. H. K. Lee, J. P. Shim, M. J. Shim, S. W. Kim, and J. S. Lee, *Materials Chemistry and Physics*, **45**, 243(1996).
4. C. A. Ward, D. Stauga, L. Pataki, and R. D. Venter, *J. Power Sources*, **41**, 335(1993).
5. T. Kenjo and N. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1(1983).
6. H. K. Lee and J. S. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 701(1992).
7. R. Larsson and L. Y. Johanson, *J. Power Sources*, **32**, 253(1990).
8. Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3430(1990).
9. M. S. G. Baythoun, and F. R. Sale, *J. Mat. Sci.*, **17**, 2757(1982).
10. H. K. Lee, J. P. Shim, M. J. Shim, S. W. Kim, and J. S. Lee, *Materials Chemistry and Physics*, **45**, 238(1996).
11. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, and D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2466(1966).