

알칼리형 연료전지에서 산소환원에 미치는 촉매 특성 연구 I. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 의 합성과 산소환원반응

문 형 대 · 이 호 인

서울대학교 공업화학과

(1996년 3월 2일 접수, 1996년 3월 30일 채택)

A Study on the Catalytic Characteristics of Oxygen Reduction in an Alkaline Fuel Cell

I. Synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and Reduction Reaction of Oxygen

Hyeung-Dae Moon and Ho-In Lee

Dept. of Chem. Technology, College of Engineering, Seoul National Univ., Seoul 151-742, Korea

(Received March 2, 1996, Accepted March 30, 1996)

요 약 : 산소전극 촉매로서 페롭스카이트형 산화물을 사용하여 알칼리형 연료전지에서의 산소환원반응에 관하여 연구하였다. 농금산(malic acid)을 사용하여 고표면적의 페롭스카이트형 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.10, 0.20, 0.35$ 및 0.50) 산화물을 제조하였으며, Fe 치환량과 암모니아수 첨가량에 따른 XRD 구조와 비표면적의 변화를 고찰하여 Fe와 암모니아간에 생성되어지는 착화합물이 페롭스카이트로의 구조안정화와 비표면적 증대의 주요임을 알았다. 그리고 페롭스카이트 단일상을 얻기 위해서는 다단계 승온처리가 필요했으며, XRD 실험결과 단순 정입방체상이 형성됨을 확인하였다. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물을 촉매로 사용한 알칼리형 연료전지용 산소전극의 산소환원반응활성을 측정하기 위하여 순환 전압-전류법, 정전압-전류법, 전류단절법 등을 이용하였다. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물에서 Fe의 치환비가 증가함에 따라, $x=0.01$ 에서 최소, $x=0.20$ 와 0.35 사이에서 최대의 산소환원활성(전류밀도)을 보였으며, 이와 같은 경향은 표면적의 변화와 무관하였다.

Abstract: Oxygen reduction in an alkaline fuel cell was studied by using perovskite type oxides as an oxygen electrode catalyst. The high surface area catalysts were prepared by malic acid method and had a formula of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.10, 0.20, 0.35$ and 0.50). From the result of XRD pattern and specific surface area due to the amount of Fe substitution and the consumption of ammonia-water, the complex formation of Fe ion with NH_3 was the main factor for both the phase stability of perovskite and the increase of specific surface area. Multi-step calcination was necessary to give a single phase of perovskite in catalyst precursor. The crystal structure of the catalysts was simple cubic perovskite, which was verified from the XRD patterns of the catalysts. The activity of oxygen reduction was monitored by the techniques of cyclic voltammetry, static voltage-current method, and current interruption method. The activity(current density) of oxygen reduction showed its minimum at $x=0.01$ and its maximum between 0.20 and 0.35 of x -value in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ oxide. This tendency was independent of the change of surface area.

1. 서 론

페롭스카이트형 산화물을 제조하는 방법으로는 고상반응법, 공침법, 냉동건조법, 미스트 분해법 및 구연산법 등[1-3]이 있고, 최근에 변형된 구연산법으로서 능금산(malic acid)법이 보고되었다[4]. 대부분의 페롭스카이트형 산화물들은 각 전구물질들을 고온에서 반응시켜 얻는 고상반응법으로 손쉽게 제조할 수 있으며, 또한 거의 대부분의 페롭스카이트형 산화물들은 고온에서 소성하기만 하면, 표면적은 작지만 만족할 만한 구조를 갖게 된다. 이에 비하여 공침법과 냉동건조법은 과정이 복잡하지만 저온에서 소성하므로 표면적이 비교적 큰 촉매를 얻을 수 있으며, 미스트 분해법과 구연산법은 더 낮은 온도에서도 페롭스카이트형 산화물을 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있다.

페롭스카이트형 산화물에 대해서는 주로 백금 등의 귀금속 촉매를 대체하는 자동차 배기가스 정화용 촉매 등에 이용하려는 연구가 많이 진행되어 왔다. 이러한 자동차 배기가스 정화용 촉매는 Libby 등[5]에 의해서 제시된 LaCoO_3 의 이용이 최초의 보고이다. 이후 다른 완전산화반응이나 부분산화반응에 응용하고자 하는 노력이 계속되어졌다[6, 7].

저온용 연료전지의 경우, 활성화 과전압을 줄이기 위하여 전극촉매가 사용되는데 산소전극의 경우에는 백금과 같은 귀금속 촉매나 Raney silver, Ag-Fe-Cu-V 합금과 같이 전이금속의 합금을 이용하는 방법, Li-doped NiO 등의 금속산화물을 이용하는 방법 등이 있다[8]. 1970년 Meadowcroft[9]는 알칼리형 연료전지용 전극재료로서 백금대신에 LaCoO_3 계 페롭스카이트형 산화물을 이용할 수 있다고 보고하였다. 특히 Na_xWO_3 나 LaCoO_3 , LnMnO_3 (Ln : rare earth) 등과 같은 페롭스카이트형 산화물을 산소전극의 촉매로 이용하는 연구가 활발히 진행 중이다[10, 11]. $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ 계 페롭스카이트외에도 $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (Ln : rare earth)나 LaNiO_3 등이 산소전극의 촉매로 제시되고 있으며[10], 최근에는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ 와 같이 페롭스카이트 구조의 B site를 치환한 물질들에 대한 연구도 진행 중이다[12, 13]. 본 연구에서는 능금산법으로 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.10, 0.20, 0.35$ 및 0.50)를 합성하여 이의 산소환원 반응 활성을 확인하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2. 1. 페롭스카이트형 산화물 촉매

자연상태에서 얻어지는 페롭스카이트인 CaTiO_3 와 같은 구조를 갖는 ABO_3 조성의 산화물을 페롭스카이트형 산화물이라 하는데, 그 전기적, 자기적, 물리적 성질들은 비교적 잘 알려져 있다[14-19].

ABO_3 조성의 페롭스카이트형 산화물에서, A, B 및 산소의 이온반경을 각각 r_A , r_B , r_O 라고 하면 이상적인 정입방체일 때는 Goldshimidt tolerance factor (S)가 1이여야 한다. Goldshimidt tolerance factor (S)는 페롭스카이트 구조를 이룰 수 있는가를 나타내는 지표로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S = \frac{r_A + r_O}{2^{1/2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

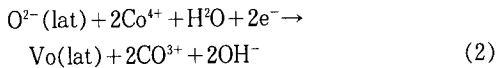
$0.9 < S < 1.0$ 의 범위에서 정입방체(cubic structure)가 나타나기 적당하며, 다른 조건이 만족된다면 $0.75 < S < 1.0$ 의 범위에서도 정입방체가 나타난다. 이때의 다른 조건이란 r_B , r_O 가 각각 0.09, 0.051nm보다 커야 한다는 것이다. 만약 S값이 이와 달리 벗어나게 되면 육방정계(hexagonal), 마름모계(rhombohedral), 사방정계(orthorhombic structure)로 변형하게 된다. ABO_3 조성의 페롭스카이트형 산화물에서 A는, 희토류 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 등의 이온반경이 큰 이온으로 12개의 격자산소로 둘러싸인 12면체의 중앙에 위치하며 직접적인 촉매작용은 하지 않고 표면적의 변화나, 이온과 격자산소와의 결합력변화를 통하여 활성화에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 한편, B는, 이온반경이 작은 전이금속 이온으로써 6개의 격자산소로 둘러싸인 8면체의 중앙에 위치하고 직접적으로 촉매작용에 관여하는 것으로 알려져 있다[13].

일반적으로, A와 B 이온의 산화수의 합이 6이면 페롭스카이트 구조를 형성할 수 있으며, A 또는 B의 일부가 다른 이온 A'나 B'로 치환되어도 페롭스카이트 구조는 유지될 수 있다. 이와 같이 A 또는 B의 일부가 치환되는 경우에는 다른 양이온 일부의 산화수가 변화하여 평균산화수의 합이 6이 되거나, A자리의 양이온이 부족한 상태(양이온 결함)로, 또는 산소의 수가 3보다 작은 상태(격자산소 결함)로 페롭스카이트 구조를 유지하기도 한다[20].

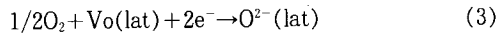
Kudo 등[21]은 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 계 페롭스카이트형

산화물을 이용하여 실험한 결과 다음과 같은 반응 메카니즘을 제시하였다.

전극/전해질 경계에서



전극/기체 경계에서



즉, 전극/전해질 경계에서 격자산소가 산소환원반응에 참여함으로써 형성된 격자산소결함은 기체와 접촉하는 면으로 이동하여 다시 기상의 산소로부터 격자산소로 보충됨을 의미하며, 이로부터 산소환원반응에 격자산소의 결합세기와 격자산소결함의 수가 중요함을 알 수 있다.

여기서 $\text{O}^{2-}(\text{lat})$ 및 $\text{Vo}(\text{lat})$ 는 격자산소 및 격자산소결함을 각각 뜻한다.

3. 실험

3.1. 촉매의 제조

본 실험에서는 능금산을 사용하여 분말형태의 촉매들을 제조하였다[4]. 전구물질로서 각 해당금속의 질산염을 최종 촉매분말이 30.44mmol이 되도록 평량한 후 능금산과 섞어 초순수(ultra pure water) 100cc에 녹여 용액으로 만든 후 10%로 희석시킨 암모니아수를 서서히 적가하였으며, 전체 용액을 충분히 교반하여 pH가 4.0이 되도록 조절하였다. 이후 150°C의 건조기에서 충분히 건조시켜 흑갈색의 다공질 전구물질을 준비하였으며, 이를 잘 분쇄한 후, 전기로에서 200°C에서 30분, 350°C에서 30분, 600°C에서 3시간 유지한 후 700°C에서 10시간 소성하여 촉매분말을 제조하였다. 또한 이렇게 제조된 촉매를 900°C에서 17시간 또는 24시간 더 소성한 시료를 따로 준비하였다. 위의 모든 과정에서 불순물의 영향을 극소화하기 위해 초순수를 사용하였으며, 적절한 pH값과 단단계 승온 처리온도의 값은 각각 각 pH에서 제조한 촉매의 XRD 결과와 각 전구물질의 열분석 실험결과를 검토하여 결정하였다. 촉매의 표면적은 표면적 측정기(Quantachrome Co., Quantasorb M)를 이용하여 액체질소 온도에서 질소를 물리흡착시켜 BET법으로 구하였다. 또한, 이렇게 제조한 촉매들의 구조를 확인하기 위해 XRD(X-ray diffrac-

tometry)를 이용하였다. 위의 과정들을 거쳐 제조된 페롭스카이트형 산화물 500mg과 이소프로필알코올에 희석된 PTFE 현탁액을 잘 섞어 PTFE 함량을 70wt %로 맞춘 후 초음파발생기 내에서 5분간 방치하여, PTFE가 잘 분산되도록 하였다. 이후, 두께가 약 1mm 정도가 되도록 성형한 후 150°C 건조기에서 3시간 건조시키고, 이어 120°C 진공건조기에서 1시간 처리하여 이소프로필알코올을 최대한 제거하였다. 이 시료를 330°C 공기 분위기에서 30분간 열처리하였다. 이와 같이 제작된 전극에 사용된 순수한 금속산화물 촉매만의 양은 1mm 두께, 1cm²의 단위면적당 45.3±3 mg이었다.

3.2. 연료전지 실험장치 및 방법

각각의 페롭스카이트형 산화물 촉매전극의 산소환원에 대한 활성을 측정하기 위한 장치를 제작하였으며, 반쪽전지를 구성하여 실험하였다. 기준전극으로는 S.C.E.(saturated calomel electrode; 0.241V vs. N.H.E.)를 사용하였으며 상대전극으로는 가로, 세로 각각 12mm이고 두께가 0.25mm인 백금판을 사용하였다. 전해질로는 KOH 6N 수용액을 3일 동안 선전해시켜(pre-electrolyze) 불순물을 제거하여 사용하였다. 집전망으로는 60mesh 스텐레스강 망을, lead선으로는 Ag선을 각각 사용하였다. 전해액 내에 K-형 열전쌍을 삽입하여 온도를 측정하였고, 온도조절기와 가열띠(heating band)를 이용하여 전해액의 온도를 25°C, 70°C로 조절하여 실험하였다. 질소기체는 oxy-trap, KOH-trap, CaCl₂ trap을 거치게 하여 불순물을 제거하였으며, 산소기체는 oxy-trap, CaCl₂ trap에 통과시킨 후 전극에 공급하였다. 본 실험에서는 산소기체만을 50cc/min의 유량으로 공급하였다. 전압의 조절과 전류의 측정은 potentiostat(EG & G Princeton Co., Model 362)을 이용하였으며, 측정값들은 A/D converter를 통하여 컴퓨터로 수집하였다.

Fig. 1에 산소환원 전극부분의 세부그림을 나타내었다. 전해액이 새는 것을 방지하기 위하여 실리콘 봉합제(Si-sealant)를 전극 주위에 바르고 Viton O-ring을 사용하였으며, 스프링으로 전극과 Teflon tap이 밀착하도록 압력을 가하였다. 전극의 뒷쪽에 충분한 산소의 압력이 가해질 수 있도록 모세관을 이용한 back pressure trap을 장치하였다. 또한, 모든 실험에 앞서 O₂ free N₂를 50cc/min의 유량으로 전해액에 2시간 bubbling시켜서 전해액내의 용존산소를 제거하였다.

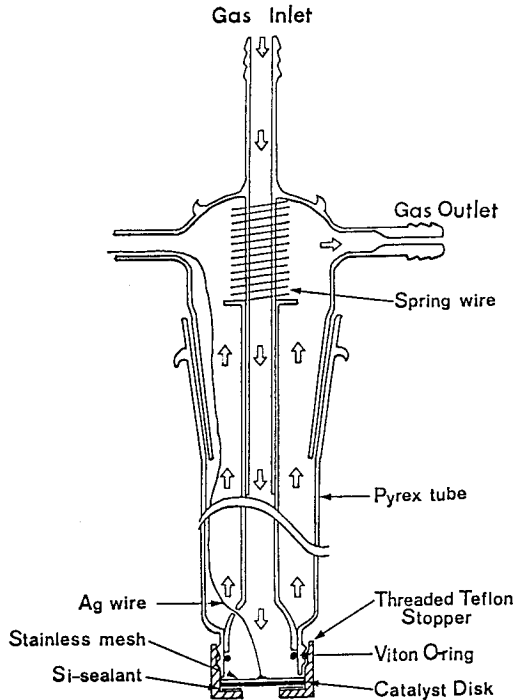


Fig. 1. Schematic diagram of electrode holder showing screw-type teflon-Pyrex mounting.

페롭스카이트형 산화물 전극의 산소환원 활성을 알아 보기 위하여 다음과 같은 방법으로 분극곡선을 얻었다. 전해액을 자기교반기로 교반하면서 실험온도를 조절한 후, 전극에 산소기체를 50cc/min으로 공급하였다. 90분간 방치하여 전해액이 전극을 충분히 적시도록 하여 정상상태를 확인한 후 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 scan rate 10mV/sec, sweep range $-1.5 \sim 1.0V$ (vs. S.C.E)로 실험하였다. 이어 0에서 $-1.5V$ 까지 0.1V 간격으로 일정 전압을 주었을 때 흐르는 평형전류를 측정하는 정전압-전류법을 사용하여 좀더 정확한 전압-전류관계를 조사하였다. 또한 전해질저항과 전자전달저항으로 인한 전압강하(저항 과전압; IR drop) 값을 보정하여 전기화학적으로 유용한 값인 과전압을 얻었으며, 이는 전류단절법을 이용하여 측정하였다. 측정값 수집속도는 6kHz, 측정치와 측정치 사이의 시간간격은 0.167msec이었다. 이와 같은 시간간격이 전류단절실험에 충분함을, impedance 실험을 통해 얻은 전해질 저항과 전자전달저항의 합과 잘 일치하는 것으로부터

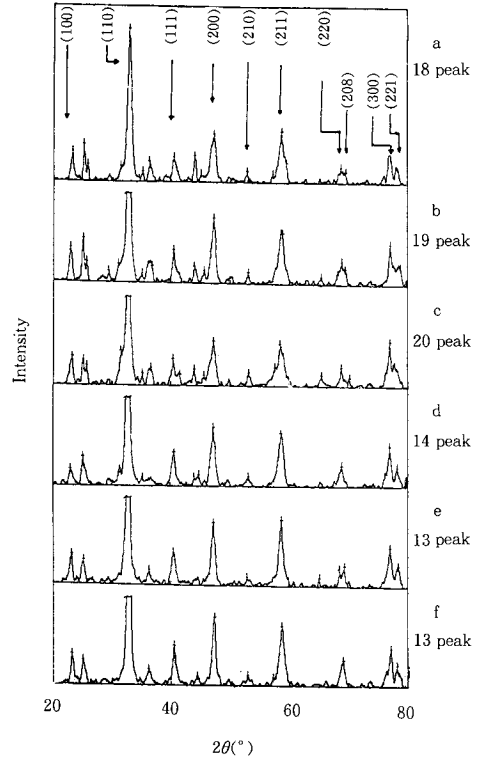


Fig. 2. XRD patterns of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ oxides prepared at various pHs (calcined at $550^\circ C$ for 5hrs): (a) pH unadjusted, (b) pH=1.0, (c) pH=2.0, (d) pH=3.0, (e) pH=4.0, and (f) pH=5.0.

확인할 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 촉매의 제조

4. 1. 1. 암모니아 첨가 효과

Fig. 2는 각 해당 질산염과 능금산 수용액을 10% 암모니아수에 의해 pH 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 그리고 5.0으로 조절하여 제조한 촉매와, pH를 조절하지 않고 제조한 촉매의 X선 회절분석 결과이다. 촉매는 $550^\circ C$ 에서 5시간 소성하였으며, XRD 상에서 $2\theta = 23^\circ, 32.8^\circ, 40.5^\circ, 47.3^\circ, 53^\circ, 58.7^\circ, 69.2^\circ$ 및 77.3° 에 해당하는 페롭스카이트 특성 피크가 나타나는 것으로 보아, 이 소성온도에서 이미 페롭스카이트 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다. pH가 증가함에 따

Table 1. Calcining Condition and Surface Area of Various Oxides Prepared by Different Methods

Oxide	Preparation method	Calcining condition	Surface area(m ² /g)	Oxide	Preparation method	Calcining condition	Surface area(m ² /g)
LaCoO ₃	Solid st. rxn	800°C, 12hr	4.9 ₀	LaCoO ₃	Citric acid	700°C, 8hr	8.0 ₂
La _{0.9} Sr _{0.2} CoO ₃	Solid st. rxn	800°C, 12hr	4.0 ₄	La _{0.9} Sr _{0.2} CoO ₃	Citric acid	700°C, 8hr	8.1 ₁
La _{0.9} Sr _{0.4} CoO ₃	Solid st. rxn	800°C, 12hr	4.4 ₁	La _{0.9} Sr _{0.4} CoO ₃	Citric acid	800°C, 12hr	4.3 ₃
La _{0.6} Sr _{0.6} CoO ₃	Solid st. rxn	800°C, 12hr	3.6 ₄	SrO	Precipitation	800°C, 12hr	0.3 ₆
La ₂ O ₃	Precipitation	800°C, 12hr	14.1 ₃	Co ₃ O ₄	Precipitation	800°C, 12hr	4.1 ₃

라 XRD의 피크수가 18, 20, 19, 14, 13, 13개로 증가하다 감소하는 경향을 보이고, 피크세기의 경우 pH의 증가에 따라 증가하는 경향을 보여, 일정량 이상 첨가된 암모니아가 페로프스카이트 상의 안정화에 기여하는 것을 알 수 있었다. 그러나, 첨가된 암모니아가 정확히 어떤 역할을 하는지에 대해서는 확인하지 못하였으며, 다만 페로프스카이트를 구성하는 각 개별 금속질산염을 녹인 수용액에 암모니아를 첨가함에 따라 Fe 질산염 수용액의 경우 급격한 색과 UV 흡수의 변화를 보이는 것으로 보아 Fe 이온이 암모니아 분자와 착화합물을 이루는 것으로 판단할 수 있었고 이를 문헌의 보고를 통해 확인하였다[22]. 또한 착화합물을 형성하지 않고 용액 중에 존재하는 암모니아 분자와 암모늄이온은 승온 중 100°C 이하에서 기화하는 것이 일반적 사실이며, 이와 같은 이유로 하여 착화합물을 형성하지 않은 암모니아 분자나 암모늄이온은 sol, gel, 고체분말 단계를 거쳐 제조되어 본 실험에 사용된 촉매의 물성에는 크게 영향을 미치지 않으리라 생각되었으며, 결국 형성된 착화합물이 낮은 소성온도에서도 페로프스카이트 단일상을 얻는데 기여한 것으로 생각할 수 있다. 본 실험의 경우, pH가 5.0 이상에서는 수산화물에 해당하는 침전물이 생성되어 가장 적절한 pH로 4.0을 선정하여 모든 촉매를 제조하였다.

Table 1에서 보듯이 일반적인 고상반응법, 공침법 그리고 구연산법으로 제조한 페로프스카이트형 산화물의 경우 700°C에서 8시간 소성시 8m²/g, 800°C에서 12시간 소성시 4~5m²/g 정도의 낮은 비표면적을 보인 반면, 능금산법으로 제조한 경우에는 700°C에서 10시간 소성시 16.19~27.32m²/g 정도의 높은 비표면적을 얻을 수 있었으며, 소성온도와 시간을 조절하여 40m²/g 이상의 단일 페로프스카이트상을 얻을 수 있었다. 능금산법을 이용하여 이와 같은 고표면적의 페로프스카이트 구조를 얻을 수 있는 이유는, 능금산이

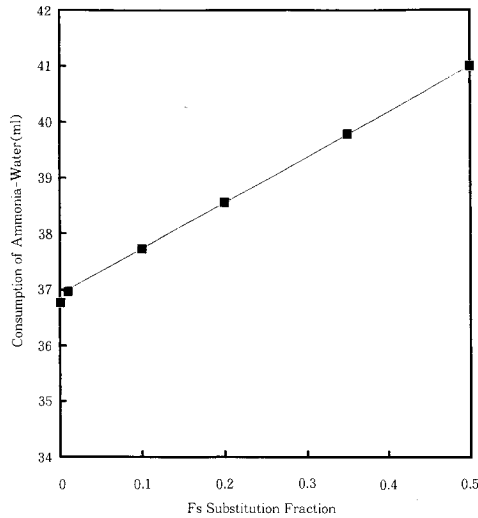
전입금속과 착화합물을 이루고, 그 착화합물이 분해 시 페로프스카이트를 안정화시키는데 도움을 주는 구조를 갖기 때문으로 생각된다. 일반적으로 비표면적이 큰 촉매를 사용하는 것이, 촉매의 반응면적을 증가시켜 반응수율을 향상시킴으로써, 일반 촉매반응과 연료전지의 전극효율면에서 유리하다[23, 24]. 따라서, 이와 같은 고표면적의 금속산화물의 제조는 산화물촉매의 연구에 기여하리라 생각한다.

각 시료의 양, 부피, 농도, 온도 등 모든 조건이 동일한 상태에서 촉매를 제조하였다. La_{0.9}Sr_{0.4}Co_{0.95}Fe_{0.1}O₃의 경우 pH를 4.0으로 조절하는데 10% 암모니아수 37.75ml가 사용되었고, La_{0.9}Sr_{0.4}Co_{0.65}Fe_{0.35}O₃의 경우 39.8ml, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.5}Fe_{0.5}O₃의 경우 41ml가 사용됨으로써 Fe 치환량의 변화에 따른 암모니아수의 소모량은 비례하여 증가하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 이는 첨가된 암모니아가 단순한 pH 조절 이외에 Fe와의 착화합물 형성에 소모된 것을 의미하며, UV-Vis 결과로 뒷받침된다. 이와 같은 암모니아수의 소모량 증가와 더불어 촉매의 비표면적은 16.19m²/g에서 27.32m²/g로 2배 가까이 크게 변하였다. 이는 암모니아수의 소모량과 Fe 치환량이 동일 pH에서 촉매의 비표면적을 결정하는 중요인자임을 암시한다.

Table 2는 700°C에서 10시간 소성한 La_{0.9}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃의 비표면적 측정 결과이다. 본 실험의 경우, Fe 치환량이 증가함에 따라 비표면적도 증가하였으나, Fe 치환비 0.35 이상에서는 더 이상의 표면적 증가를 관찰할 수 없었다. 이는 촉매의 비표면적이 Fe 치환량 이외의 다른 인자에 의해 영향받는다는 것을 암시한다. 다른 인자로서 암모니아를 고려할 수 있고, 암모니아가 용액 중의 Fe 이온종과 착화합물을 이루는 양에 영향을 받을 것으로 추정되어지며, 이에 따라 암모니아와 Fe 이온 중 착화합물의 정량비에 미치지 못하는 중에 의해 표면적이 제한받을 것이 예상된다. 실제, La_{0.9}Sr_{0.4}Co_{0.65}Fe_{0.35}O₃의 경우 더 이상

Table 2. Calcining Condition and Surface Area of Various Oxides Prepared by Malic Acid Method

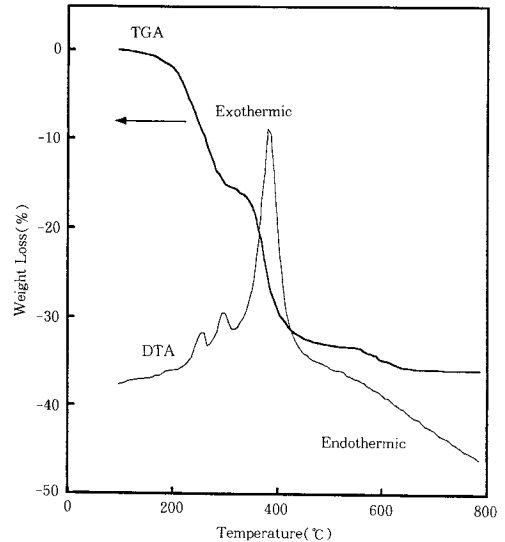
Oxide	Calcining condition	Surface area(m ² /g)	Oxide	Calcining condition	Surface area(m ² /g)
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	700°C, 10hr	16.1 ₉	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	900°C, 17hr	9.6 ₄
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.99} Fe _{0.01} O ₃	700°C, 10hr	17.7 ₇	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.99} Fe _{0.01} O ₃	900°C, 24hr	8.0 ₁
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.9} Fe _{0.1} O ₃	700°C, 10hr	20.1 ₀	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.9} Fe _{0.1} O ₃	900°C, 17hr	8.8 ₅
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	700°C, 10hr	24.3 ₀	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	900°C, 24hr	8.8 ₃
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.65} Fe _{0.35} O ₃	700°C, 10hr	27.3 ₀	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.65} Fe _{0.35} O ₃	900°C, 17hr	7.7 ₄
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	700°C, 10hr	27.3 ₂	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	900°C, 24hr	8.1 ₆

**Fig. 3.** Ammonia-water volume consumed to be adjusted to pH 4.0(using ammonia-water diluted to 10%) : (a) LS4C, (b) Fe 0.01, (c) Fe 0.10, (d) Fe 0.20, (e) Fe 0.35, and (f) Fe 0.50.

의 비표면적 증가를 보이지 않는 것은, 첨가된 암모니아수의 양이 40ml 정도로 제한되어 Fe의 양이 증가하여도 더 이상의 착화합물의 생성이 불가능하기 때문인 것으로 설명된다. 결국 첨가된 암모니아는 주로 Fe 종과 착화합물을 형성하여 페롭스카이트 구조의 안정화와 표면적 증가에 기여한다. 그러나 과도한 암모니아의 첨가는 침전의 형성을 유발할 수 있다.

4. 1. 2. 다단계 승온 처리법

제조하고자 하는 촉매의 각 금속성분에 해당하는 질산염과 늑금산을 녹여 pH를 4.0으로 조절한 용액

**Fig. 4.** Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curves for the precursor of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃(heating rate : 10K/min, air flow : 20cc/min).

을 150°C에서 건조시키면 sol, gel 상태를 거쳐 건조된 분말상이 얻어지며 이 전구체를 그대로 700°C에서 소성하는 경우, SrCO₃ 등의 많은 불순물이 섞이게 된다. 이 불순물은, 늑금산이 일시에 분해되어 생기는 CO 또는 CO₂ 종이 미처 분말전구체의 몸체로부터 빠져나가기 전에 Sr 이온과 결합하여 생성되는 것으로 추정되어진다. 이를 방지하기 위해 700°C에서 소성하기 전에 적절한 승온처리가 필요하였다. Fig. 4에 공기분위기 하에서 분말전구체의 온도상승에 따른 무게감소를 나타내었다. 150~280°C의 온도 구간에서의 첫번째 무게감소는 NO₃⁻와 미반응 늑금

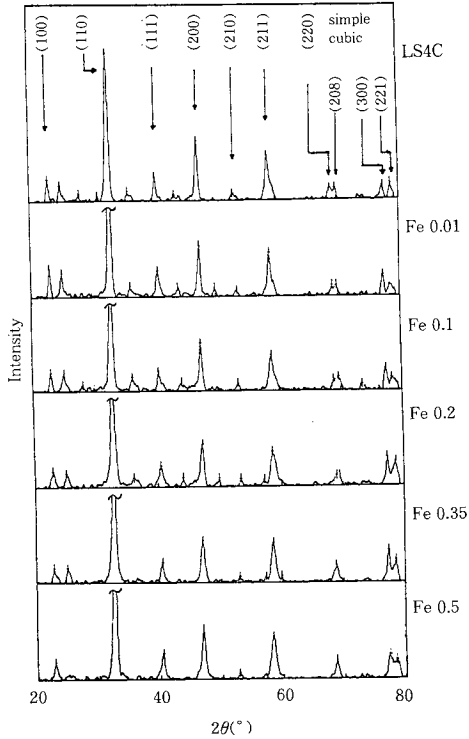


Fig. 5. XRD patterns of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ oxides calcined at 700°C 10hrs.

산 자체의 분해에 의한 것이고, 330~380°C의 온도 구간에서의 두번째 무게감소는 금속산 착화합물의 분해, 그리고 530~620°C의 온도구간에서의 세번째 무게감소는 $Sr(NO_3)_2$ 와 $Sr(CO_3)_2$ 의 분해에 의한 것으로서, 이는 구연산법에 대한 문헌상[2, 3]의 보고로 뒷받침된다. 세번째 무게감소단계 이후의 지속적인 흡열현상은, 페롭스카이트 구조로 결정화가 진행되면서 여분의 격자산소가 제거되는 반응이 진행되는 것으로[25], 결정화에 중요한 역할을 하는 단계이다. 따라서 각각의 무게감소 구간에서 충분한 반응시간을 주어 각 물질의 분해가 완결되도록 하는 것이 페롭스카이트 단일상을 얻는 요점이 된다. 이에 따라 이후의 실험에 사용한 촉매들은 200°C에서 30분, 350°C에서 30분, 600°C에서 3시간 처리한 후 최종 소성하였다.

치환량이 각각 0.00, 0.01, 0.10, 0.20, 0.35 및 0.50인 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO_3$ 산화물에 대한 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 페롭스카이트 산화물의 경우,

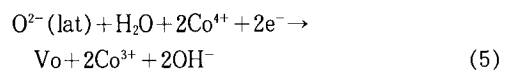
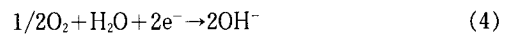
$Cu_{K\alpha}$ 의 X-ray를 사용할 때 $2\theta=23^\circ, 32.8^\circ, 40.5^\circ, 47.3^\circ, 53^\circ, 58.7^\circ, 69.2^\circ$ 및 77.3° 에서 XRD 특성 피크가 나타난다[25]. 실험결과 피크의 위치가 문헌보고값과 일치하는 것으로부터 단순입방체를 갖는 순수한 페롭스카이트 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다. Fe 치환비가 0에서 0.2까지는 미세한 distortion이 존재하여 (208) 면에 해당하는 XRD 특성 피크가 관찰되었고, 이 피크는 Fe 치환량이 증가함에 따라 점차 (220) 면에 해당하는 피크쪽으로 이동하여 0.35 이상에서는 이상적인 단순 정입방체 구조를 보였다. 이와 같은 미세한 distortion은 산소빈자리의 배열에 의한 것으로서[26], Fe 치환량이 증가함에 따라 산소빈자리가 균일분산되어[26, 27] Fe 치환비 0.35 이상에서 완전한 정입방체구조를 가지게 되었다. Fe 치환량이 증가함에 따라 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO_3$ 산화물이 낮은 소성온도에서도 쉽게 단일 페롭스카이트상으로 안정화되었다.

미량의 $SrCO_3$ 의 불순피크가 적절한 소성처리를 하였음에도 불구하고 완전히 제거되지 않았는데, 이는 분말전구체 상태시 대기중 노출시간을 최대한 줄이거나 소성온도를 900°C 이상으로 높임으로써 제거할 수 있음을 추후 확인하였다.

4.2. 전기화학실험

4.2.1. 순환 전압-전류법

상온에서의 산소환원반응의 활성측정결과 가장 활성이 높은 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ 전극의 cyclic voltammogram를 Fig. 6에 나타내었다. Scan rate는 10mV/s, sweep range는 -1.5~1.0V(vs. SCE)로 하였다. 환원전극 영역에서는 특정한 환원피크가 존재하고 있지 않으며 산소환원반응이 비교적 넓은 범위에 걸쳐서 진행되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 순환 전압-전류법의 결과는 Tseung과 Yeung[28]의 Teflon-bonded $Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 를 사용한 결과나 Wattiaux 등[29]의 결과와 유사하였다. Kudo 등[13, 30]의 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 과 $Nd_{1-x}Sr_xCoO_3$ 에 관한 연구에 의하면 앞의 페롭스카이트 산화물에서의 산소환원반응은 다음과 같은 두 가지 경로에 의해서 일어난다고 한다.



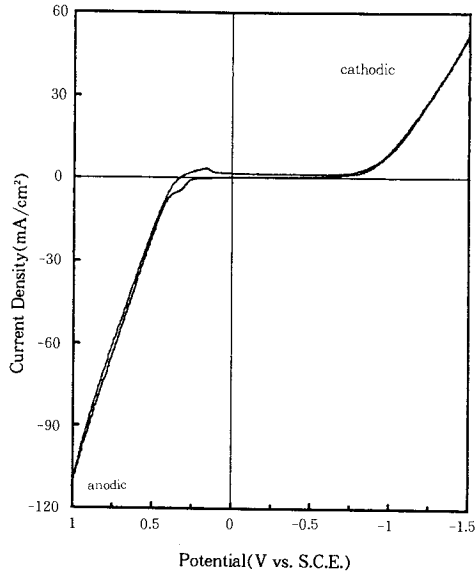


Fig. 6. Cyclic voltammogram of a PTEE-bonded $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ electrode in a 6N KOH solution (sweep rate : 10mV/sec).

즉, 기상산소와 격자산소가 각각 환원반응에 참여하며, 실온에서의 산소환원에 대한 낮은 활성을 나타내는 이유는, 페로스카이트 구조내에서의 낮은 산소이온 확산속도 때문이라고 주장하였다. Fig. 6에서 관찰할 수 있듯이, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 계 산화물의 경우 산소환원반응 이외에 산소발생반응에 더욱 좋은 활성을 보임으로써 산소발생전극[31] 또는 축전지 (rechargeable battery)의 전극재료로 이용할 수 있음 [32, 33]을 알 수 있었다.

4.2.2. 정전압-전류법

치환량이 각각 0, 0.01, 0.10, 0.20, 0.35 및 0.50인 PTFE로 결합된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 전극의 산소환원반응에 대한 활성을 비교하기 위하여 정전압-전류 실험을 행하였다. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 는 LS4C, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 은 Fe 0.01, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 은 Fe 0.1, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 은 Fe 0.2, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$ 은 Fe 0.35, 그리고 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 은 Fe 0.5로 각각 약칭하였으며, 이후의 그림에서는 이 약칭을 사용하여 각 시료를 지칭하였다. Fig. 7은 25°C에서 정전압-전류실험을 수행한 결과로, 단위면적당 환원전류밀도는 Fe 치환량이 증가함에 따라 Fe 치환

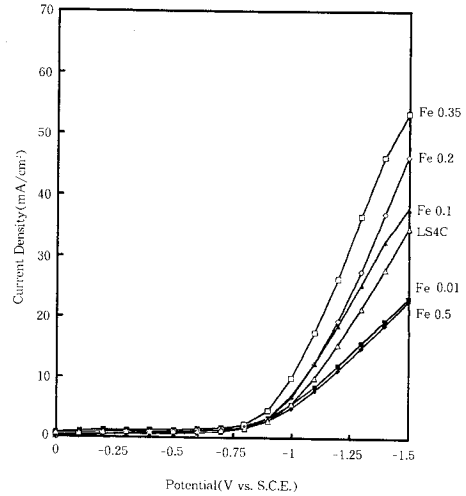


Fig. 7. Comparison of cathodic polarization characteristics of various $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ electrodes at 25°C (calcined at 700°C for 10hrs).

비가 0.01에서 최소값을 보인 후 0.2까지 증가하다 감소하는 경향을 보인다. 70°C에서 수행한 결과, 25°C에서와 마찬가지로 환원전류밀도는 Fe 치환비가 0.01에서 최소를 보인 후 증가하나, 이번에는 Fe 치환량 0.35에서 최대를 보인 후 급격히 감소하였다. 실험온도의 증가에 따라 이 값은 치환비 0.35쪽으로 이동하였으며, Fe 치환비 0.01에서 극소의 전류밀도값을 주었다. 이로부터 최고의 전류밀도를 주는 치환비는 0.2와 0.35 중간에 존재함을 알 수 있다. 본 실험에서 얻은 전류밀도 65mA/cm²는 Shimizu 등[23]이 -125mV(vs. Hg/HgO)에서 얻은 2600mA/cm²의 전류밀도와 비교하면 작은 값이다. 그러나, 이들은 카본블랙이나 흑연 등의 current collector를 사용하였으며, 소위 이중골격구조의 전극을 제작하여 촉매층과 기체확산층간의 다공도를 적절히 조절하여 높은 전류밀도값을 얻은 반면[23, 32, 33], 본 실험의 경우 이와 같은 요소들을 배제하고 오직 촉매자체의 활성만이 전극활성을 제어하도록 전극의 재료와 구조를 단순화하였기 때문에 낮은 전류밀도값을 얻은 것으로 생각된다. 본 실험의 결과, 기존의 보고[23]에 의해 최고의 산소환원 활성을 갖는다는 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 경우보다 Co 성분을 Fe 성분으로 부분치환한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 계 페로스카이트형 산화물이 특정 치환비 구간에서 더 높은 산소환원활성을 보였다. 이와 같은 결과로부터

Table 3. The Overpotential of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Electrodes at Constant Current

Oxide	(unit : mV vs. S.C.E.)	
	Calcined at 700°C and 2mA	Calcined at 900°C and 1mA
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	958	1030
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$	1005	1008
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	933	935
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	882	833
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$	715	762
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	1091	828

전극구성재료와 전극의 구조를 적절히 조절하면 기존의 알칼리형 연료전지용 산소전극보다 우수한 전극을 제작할 수 있을 것으로 예측한다.

4. 2. 3. 전류단절법에 의한 과전압의 측정

Fig. 8은 PTFE로 결합된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 전극을 사용한 과전압에 대한 전류의 그림이다. 외부에서 가해진 전압에서 전류단절법을 사용하여 측정된 저항과전압(η_{ohm})을 빼주어 과전압을 구하였다. 산소환원활성을 일정전류가 흐를 때의 과전압값과 비교하면, 낮은 과전압이 걸리는 전극일수록 높은 활성을 지녔다고 할 수 있다. 이에 따르면 치환비가 증가함에 따라 0.01에서 최소, 0.35에서 최대의 산소환원활성을 보임으로써 Fig. 7의 경향과 일치하였으며 이 결과를 Table 3에 나타내었다.

4. 3. 촉매 비표면적과 산소환원활성과의 관계

이상의 결과와는 별개로 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 를 제외한, Fe 치환비의 증가에 따른 산소환원 반응활성의 증가는 Table 2와 같이 촉매 자체의 비표면적의 증가로 인한 반응면적의 증가 때문일 수 있으며, Teraoka 등[34]은 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)를 사용한 일산화질소 분해실험에서 M자리에 다른 금속이 치환되어 생기는 활성의 변화는 Cr의 경우를 제외하고는 표면적 변화에 기인한다고 보고한 바 있다. 이를 확인하기 위해 앞의 실험에서 사용하였던 700°C에서 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 금속산화물 촉매 중 Fe 치환비 0.00, 0.10, 0.35의 경우는 900°C에서 17시간 소성하고, 치환비 0.01, 0.20, 0.50의 경우는 900°C에서 24시간 소성하여 촉매의 비표

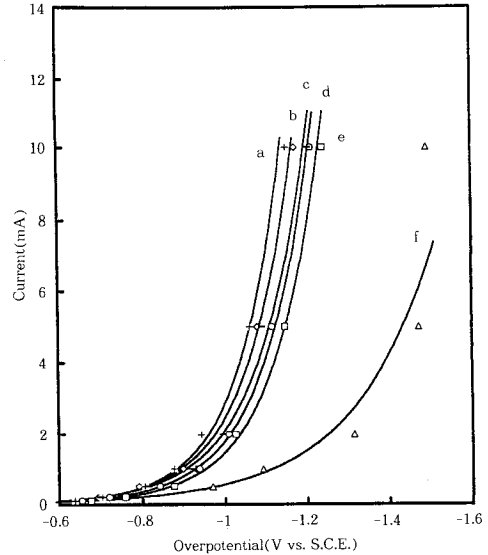


Fig. 8. Comparison of cathodic overpotential characteristics of various $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ electrodes at 70°C : (a) Fe 0.35, (b) Fe 0.20, (c) Fe 0.10, (d) LS4C, (e) Fe 0.01, and (f) Fe 0.50.

면적을 불규칙하게 한 후 실험하였다. Table 2에서 보듯이, 900°C에서 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 경우는 7.7m²/g와 9.6m²/g 사이의 비슷한 표면적을 갖게 되었으며, Fe 치환비에 따른 표면적 변화의 경향성도 완전히 없어졌다.

Fig. 9는 치환비가 0.00, 0.01, 0.10, 0.20, 0.35 및 0.50인 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 X-선 회절분석 결과이다. 불순물이 거의 없는 정입방체상을 확인하였으며, 이 분말을 사용하여 알칼리형 연료전지용 산소전극을 제작하여 산소환원반응 반쪽전지 실험을 수행하였다.

Fig. 10은 산소환원반응의 과전압을 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 의 Fe 치환비에 대해 도시한 것으로서, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 의 경우 Fe 치환량의 증가에 따른 반응활성 변화는, 700°C에서 소성한 촉매와는 달리 900°C에서 소성한 촉매의 경우에는 급격한 감소가 관찰되지 않았다. 또한, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 는 700°C에서 소성한 결과와 달리 900°C에서 소성한 경우에는 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 보다 더 높은 활성을 보였다. 그러나, 산소환원활성이 Fe 치환비 0.35 부근에서 최대를 보이는

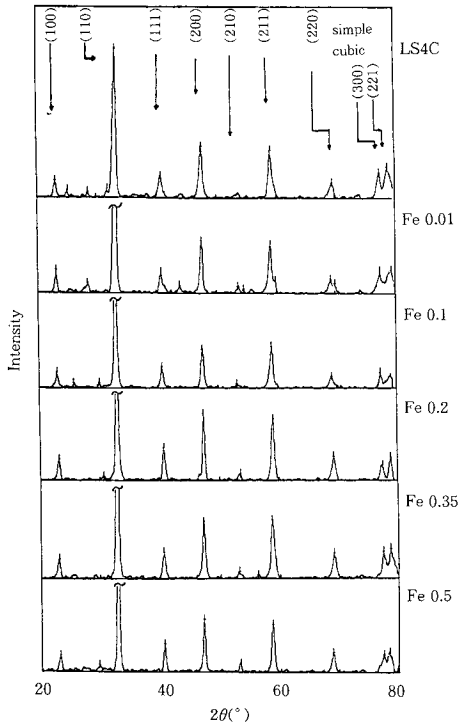


Fig. 9. XRD patterns of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ oxides calcined at 900°C .

사실은 비표면적의 변화와 관계없이 일정하게 관찰되었다. 700°C 에서 소성한 촉매를 사용한 경우와 약간의 경향성의 차이를 보이는 이유는 다음과 같다. 700°C 와 900°C 에서 각각 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 의 경우 조성이 서로 같고 이외의 실험조건들이 모두 동일하였지만, 900°C 에서 소성한 촉매들의 경우, Fe 치환비가 0.01, 0.2, 0.5인 시료의 소성시간을 의도적으로 길게 유지하였다. 이러한 소성시간의 차이가 어떤 물성의 차이를 유발하였는지는 명확치는 않으나 Fe 치환비가 0.01, 0.2, 0.5인 시료의 경우 공히 더 낮은 활성과 과전압을 보이는 것을 관찰할 수 있었으며, 이와 같은 현상을 보정한다면 700°C 에서 소성한 촉매를 사용한 경우와 같은 경향성을 갖을 것임을 알 수 있다. 즉, 900°C 에서 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물을 전극으로 사용한 실험결과로부터 700°C 에서 10시간 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물을 전극으로 사용한 실험결과가 촉매의 비표면적 증가에 의한 영향이 아닌, Fe 치환량 증가에 따른 고유한 물

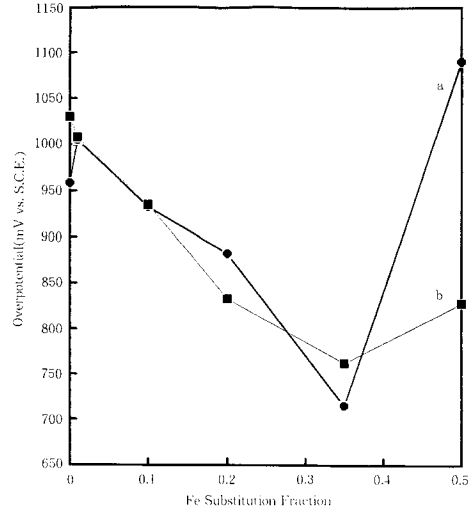


Fig. 10. The variation of overpotential at constant current with Fe substitution fraction at 25°C . (a) calcined at 700°C ; $i=2\text{mA}$ (b) calcined at 900°C ; $i=1\text{mA}$

성 차이에 기인함을 확인할 수 있었다. 다만, Fe 치환량 증가에 따른 산소환원활성 변화의 원인 고찰은 본고의 범위를 벗어나 기재하지 않았다. 추후의 보고를 통해 그 원인을 분석하고자 한다.

5. 결 론

1. 고표면적을 가지는 페롭스카이트형 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 제조는 능금산법으로 가능하였다.
2. Fe와 암모니아간에 생성되어지는 착화합물이 페롭스카이트로의 구조안정화와 비표면적 증대의 주요인이었으며, 이때의 최적 암모니아 첨가량은 $\text{pH}=4$ 를 주는 양이었다.
3. 페롭스카이트 단일상을 얻기 위해서는 다단계로 승온처리를 하여야만 했다.
4. 700°C 에서 10시간 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 계 페롭스카이트형 산화물에서의 전기화학적 산소환원반응에 대한 활성은 Fe 치환비가 0.01에서 최소, 0.20와 0.35 사이에서 최고점을 보였다.
5. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 산소환원반응 활성은 표면적 변화와 무관하였다.

감 사

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- H. Zhang, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 665(1987).
- D. J. Anderton and F. R. Sale, *Powder Metall.*, **22**, 14(1979).
- M. S. G. Baythoun and F. R. Sale, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2757(1982).
- Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 673(1991).
- W. F. Libby, *Science*, **171**, 489(1971).
- T. Nitadori and M. Misono, *J. Catal.*, **93**, 459(1985).
- H. Zhang, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, *Appl. Catal.*, **41**, 137(1988).
- 觸媒化學會 編, “觸媒講座 第9卷, 工業觸媒反應 2”, 講談社, 日本(1985).
- D. B. Meadowcroft, *Nature*, **226**, 847(1970).
- M. Sakaguchi, K. Uematsu, A. Sakata, and M. Sato, *Electrochim. Acta.*, **35**, 65(1990).
- H. Tamura, H. Yonegama, and Y. Matsumoto, “Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A”, S. Trasatti, Ed., Elsevier Science Publishing Company, Amsterdam(1980).
- Y. Matsumoto, S. Yamada, T. Nishida, and E. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2360(1980).
- T. Nitadori and M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 621(1988).
- H. Obayashi and T. Kudo, *Denki Kagaku*, **44**, 503(1976).
- I. Kojima, H. Adachi, and I. Yasumori, *Surface Sci.*, **130**, 50(1983).
- T. Salyama, N. Yamazoe, and K. Eguchi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 19(1985).
- J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi, and K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, **80**, 102(1989).
- S. Sekido, H. Tachibana, Y. Yamamura, and T. Kambara, *Solid State Ionics*, **37**, 253(1990).
- P. Devi and M. Rao, *J. Solid State Chem.*, **98**, 237(1992).
- J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, and K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, **67**, 128(1987).
- T. Kudo, H. Obayashi, and M. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 321(1977).
- I. S. Butler and J. F. Harrod, “Inorganic Chemistry”, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1989.
- Y. Shimizu, K. Uemura, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1979(1988).
- N. Miura, Y. Shimizu, and N. Yamazoe, *日化*, 751(1986).
- A. D. Wadsley, in “New Stoichiometric Compounds”, L. Mandeleorn, Ed., p. 134, Academic Press, New York/London, 1964.
- Y. Wu, T. Yu, C. Wang, X. Xie, Z. Yu, X. Fan, Z. Fan, and L. Wang, *J. Catal.*, **120**, 88(1989).
- H. M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Catal.*, **121**, 432(1990).
- K. L. K. Yeung and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 878(1978).
- A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1714(1987).
- T. Kudo, H. Obayashi, and T. Jejo, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 159(1975).
- Y. Matsumoto, S. Yamada, T. Nishida, and E. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2360(1980).
- Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3430(1990).
- Y. Shimizu, H. Matsuda, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1033(1992).
- Y. Teraoka, H. Fukuda, and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 1(1990).