

알칼리형 연료전지에서 산소환원에 미치는 촉매 특성 연구 II. XRD, TG, TPR를 이용한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 의 특성 분석

문 형 대 · 이 호 인

서울대학교 공업화학과
(1996년 3월 4일 접수, 1996년 3월 30일 채택)

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

II. Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ by using XRD, TG, and TPR

Hyeung-Dae Moon and Ho-In Lee

Dept. of Chem. Technology, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received March 4, 1996, Accepted March 30, 1996)

요 약 : 페롭스카이트 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.10, 0.20, 0.35$, 및 0.50)를 산소전극물질로 사용하여 알칼리형 연료전지에서의 산소환원반응을 연구하였다. Fe치환에 따른 촉매특성의 변화를 X-선회절분석법(XRD), 열중량분석법(TG) 및 승온환원법(TPR)을 통하여 조사하였다. XRD 구조분석을 통하여 페롭스카이트 단위격자의 격자상수값을 측정할 수 있었다. TG 실험결과 Fe는 페롭스카이트 구조내에서 크게 안정화되어 900℃까지 거의 환원되지 않았고, Fe치환량 증가에 따라 Co-O간의 결합에너지가 증가하여 고온에서 제거되는 산소종의 양이 증가하였다. TPR 실험결과, α -(저온피크)와 β -(고온피크)산소종이 존재하였다. β -산소종은 Co와 강하게 결합되어 있는 산소종으로서 Fe치환량 증가에 따라 결합세기가 증가하였다. α 산소종은 가역적으로 격자내외를 출입하는 산소환원반응의 활성종이었으며, Fe치환량 증가에 따른 격자상수의 증가는 금속과 α -산소종간의 결합에너지로 볼 수 있는 α 산소종의 환원피크를 저온으로 이동시킴으로써 산소환원반응의 활성을 증가시켰다. 반면에, Fe치환량 증가에 따른 α -산소종의 감소는 산소환원반응의 활성을 감소시켰으며, Fe치환에 따른 표면적의 증가는 반응활성에 크게 영향을 미치지 못하였다.

Abstract: Oxygen reduction in an alkaline fuel cell was studied by using perovskite 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) as an oxygen electrode catalyst. The changes in the catalytic properties as a function of Fe content were investigated by XRD, TG, and TPR. XRD patterns gave different lattice parameters of the catalysts. TG study revealed that Fe was so stabilized in the perovskite structure as to be hardly reduced even up to 900 °C, and the amount of oxygen which was eliminated at high temperature increased with the fraction of Fe because Fe induced the increase of Co-O binding energy. From TPR study, α -(low temperature peak) and β -(high temperature peak) states were observed. The bond strength of the β -species which was associated strongly with Co of the perovskite increased proportionally with the fraction of Fe. The α -species, reversible oxygen, was the active species in the oxygen reduction. The α -peak temperature which reflected the binding energy between Co and α -state oxygen moved to lower temperature with the increase of lattice parameter of the catalyst due to the increase of Fe content. The decrease in the binding energy increased the activity in the oxygen reduction, but the decrease of α -species with the increase of Fe content decreased the activity. The increase in the surface area with Fe content had little effect on the activity.

1. 서 론

연료전지란 수소, 메탄올, 탄화수소 등의 연료가 갖는 화학에너지를 전기화학반응에 의하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 장치이다. 이는 기존의 열기관에 의한 발전방식에 비하여 연료의 연소와 기계적인 작동부분이 없으므로 효율이 높고 작동 중 소음이 없는 장점이 있다.

일반적으로 저온형 연료전지는 반응속도를 증가시키기 위하여 촉매가 사용되며, 현재 가장 좋은 촉매로는 카본블랙이나 Ni 금속분말상에 Pt를 담지시킨 것으로 알려져 있다. 따라서 값비싼 Pt를 대체할 수 있는 전극재료를 찾기 위한 많은 연구가 현재까지 진행되어 왔으며, 그 중에서도 산소환원에 우수한 특성을 나타내는 물질로서, ABO₃ 구조식으로 표현되는 페롭스카이트형 산화물전극이 Pt와 비교할 만한 전류밀도를 발생시킬 수 있는 것으로 보고된 바 있고 [1], 이에 대한 다년간의 연구결과 페롭스카이트형 산화물의 A자리는 La로, B자리는 Co로 구성하는 경우 매우 좋은 전극활성을 보임이 밝혀 졌다[2]. 이후 이를 개선하여 A자리에 Sr와 같은 2가원자를 치환, 산소빈자리를 생성시켜 전극활성을 향상시키려는 연구가 활발하였다[3, 4]. 그러나, B자리의 구성원소를 치환하여 전극성능을 향상시키거나 다른 촉매반응의 활성을 조절하려는 시도는 미미하였으며, 더욱이 치환에 따른 물성변화를 고찰하고 이를 바탕으로 산소환원반응의 활성변화를 설명하고자 하는 연구는 거의 보고되지 않았다.

앞의 연구[5]에서 이미 산소환원반응의 촉매로서 고표면적의 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ 산화물을 합성하였고, 알칼리형 연료전지의 반쪽전지를 제작하여 산소환원에 대한 활성을 측정한 바 있다. 본 연구에서는 이러한 연구결과를 바탕으로 Fe 치환량에 따른 활성 차이의 원인과 산소거동의 특성을 설명하고자 하였으며, 이를 위해 BET, XRD, TG 및 TPR의 분석기법을 이용하였다.

2. 실험

2.1. 열중량분석(TG)과 시차열분석(DTA)

본 실험에서는 열중량분석기(Rigaku사, Model PTC-10A)를 이용하여 산화분위기 또는 환원분위기에서 온도상승에 따른 무게감소와 반응열을 측정하였

다. 환원기체로는 질소에 희석된 30% 수소(H₂ 6cc/min, N₂ 14cc/min)를 사용하였으며, 각 기체는 MFC (mass flow controller, Sierra Co.)를 이용하여 총 20cc/min으로 조절하였다. 시료의 양은 매번 측정하였고 20°C/min의 승온속도로 선형적으로 가열하였다. 산화기체로는 공기를 사용하였으며 유량계를 이용하여 20cc/min의 유량으로 조절하였으며, 10°C/min의 승온속도로 선형적으로 가열하였다.

2.2. 승온환원(TPR)

TPR 실험시, 6mm 지름의 석영관을 반응관으로 사용하였으며, 반응관 중앙에 용융된 석영필터를 달아 일정량의 시료를 장착하였다. 환원기체로는 질소에 희석된 7.5% 수소를 사용하였다. 기체의 총유량을 20cc/min으로 MFC를 이용하여 조절하였으며, 열전도도검출기(thermal conductivity detector, TCD)의 기준점을 먼저 통과시킨 후, 반응관을 거쳐 다시 열전도도검출기의 다른 한쪽으로 통과하게 하여 기준점과의 차이를 기록계에 기록하였다. 사용된 시료의 양은 20mg이었으며, 반응관은 온도조절기에 연결된 전기로에 의해 900°C까지 10°C/min의 승온속도로 선형적으로 가열하였다.

3. 결과 및 고찰

700°C에서 10시간 소성한 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃(x = 0.00, 0.01, 0.10, 0.20, 0.35 및 0.50) 산화물에서 Fe의 치환비가 증가함에 따라, x=0.01에서 최소, x=0.20와 0.35 사이에서 최대의 산소환원활성(전류밀도)을 보이며, 이와같은 경향이 표면적의 변화와는 무관함을 앞의 연구[5]에서 확인하였다. 치환량 변화에 따른 이와같은 산소환원활성의 변화원인을 고찰하기 위해 BET, XRD, TG 및 TPR실험을 통해 촉매 특성을 측정하였다.

3.1. X-선회절분석(XRD)

X-선회절분석법을 이용하여 각 산화물의 구조를 분석하였다. 회절법으로 측정된 X-선 회절선의 경우, 가장 세기가 큰 피크를 이용하여 격자상수를 계산하는 것이 정확하다[6]. 이에 따라 계산한 격자상수값을 Table 1에 정리하였다. Fe치환량이 증가함에 따라, 치환량 0.01 부근에서는 격자상수가 감소하였고, 이후 Fe치환량에 비례하여 격자상수가 증가하였

Table 1. The Result of XRD Analysis and Lattice Constant

La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{2-x} Fe _x O ₃ calcined at 700°C					La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{1-x} Fe _x O ₃ calcined at 900°C				
Oxide	2θ (degree)	Intensity (c.p.s.)	Width (degree)	Lattice constant (Å)	Oxide	2θ (degree)	Intensity (c.p.s.)	Width (degree)	Lattice constant (Å)
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	32.92	207	1.17	3.845	La _{0.5} Sr _{0.4} CoO ₃	33.12	210	1.20	3.823
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.99} Fe _{0.01} O ₃	32.94	189	1.23	3.842	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.99} Fe _{0.01} O ₃	33.18	203	1.35	3.815
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.9} Fe _{0.1} O ₃	32.86	163	1.35	3.851	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.9} Fe _{0.1} O ₃	33.04	260	1.05	3.831
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	32.82	176	1.23	3.857	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	33.00	311	0.93	3.835
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.65} Fe _{0.35} O ₃	32.74	184	1.20	3.865	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.65} Fe _{0.35} O ₃	32.92	254	1.05	3.845
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	32.68	250	1.14	3.872	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	33.00	238	1.11	3.835

Table 2. Effective Ionic Radii for Various Oxidation States [7]

Oxidation state	(unit : picometer)				
	La	Sr	Co	Fe	O
+2		118.0	65.0(ls*)	61.0(ls*)	140
			74.5(hs**)	78.0(hs**)	
+3	103.2		54.5(ls*)	55.0(ls*)	
			61.0(hs**)	64.5(hs**)	
+4			53.0	58.5	

* ls : low spin state

** hs : high spin state

다. Fe치환량에 따른 이와같은 격자상수의 변화는 쉽게 설명되지 않는다. 다만, Table 2[7]와 같이 La, Sr, O이온종의 산화수는 고정되어 있고, Co와 Fe종의 경우 산화수와 스핀상태 등의 변화가 가능한 점 [8, 9]과 Kojima 등[10]의 주장에 의해 Fe³⁺의 경우 high spin 상태만이 가능하다는 점을 고려하면, Fe첨가량의 증가에 따라 Co³⁺와 Co⁴⁺의 비 또는 스핀상태의 변화가 생겨 격자팽창을 유발하리라는 것을 예상할 수 있다. 그러나, 단순히 이온반경이 큰 Fe이온의 양이 많아지기 때문에 격자크기가 커지는 것도 무시할 수 없다. 이에 대하여는 좀 더 심도있는 연구가 필요하다 하겠다.

3.2. TG

Fig. 1은 치환분율이 각각 0.00, 0.01, 0.10, 0.20, 0.35 및 0.50인 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ 산화물에 대한 환원분위에서의 TG 결과이다. Fe가 전혀 들어있지 않은 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃의 경우, 11.92%의 무게감소를 보였다. 이러한 무게감소는 식(1)과 같이 Co성분이 환원될 때 발생하는 이론적 무게감소량 12.07%

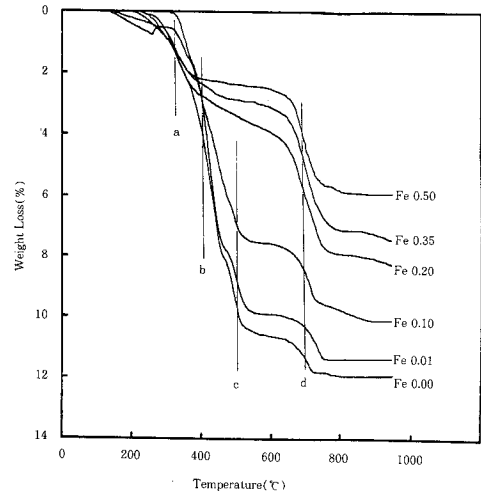
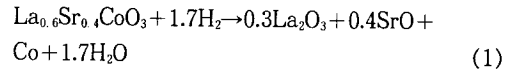


Fig. 1. RG curves for various La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ oxides (heating rate : 20K/min, gas mixture : 30% H₂/N₂).



와 거의 정확히 일치함으로써, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ 산화물 내의 모든 Co종이 환원된다는 것을 알 수 있었다. 존재하는 Co의 양이 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃내에 있는 Co 양의 1/2인 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.5}Fe_{0.5}O₃의 경우, 900°C까지의 무게감소량 5.93%는 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃의 총 무게감소량 11.92%의 1/2에 해당하는 양으로서 900°C까지의 환원시 촉매중 Co만이 환원되고 Fe는 거의 환원되지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 해석은 Fe치환량이 증가함에 따라 선형적으로 무게감소량이 줄어드는 Fig. 1의 결과로 뒷받침된다. 일반적인 경우, Fe는 Co보다 산소종과 강하게 결합하여 쉽게 환원되

지 않는다. 그러나, 이와같은 사실이 본 실험에서 관찰되는 바와 같은 Fe의 안정성을 충분히 설명하는 것은 아니다. 똑같은 Fe 산화물이라 하더라도 페롭스카이트 구조가 아닌 corundum 구조를 가진 Fe_2O_3 의 경우에는 340°C~420°C와 460°C~850°C부근에서 급격한 환원이 진행되어 환원온도 850°C에서 25.91%에 달하는 무게감소를 보임을 관찰하였다. 이와같은 사실로 보아 본 실험에서 관찰할 수 있는 Fe종의 비정상적인 환원특성은 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 와 같은 페롭스카이트 구조가 Fe를 크게 안정화시키기 때문이라 생각되며 이는 Fig. 1의 Fe치환량 증가에 따라 무게감소량이 줄어드는 현상과 잘 일치하였다. 이로써 Fig. 1의 무게감소량은 900°C까지 승온 환원처리하는 동안 Co가 환원되면서 제거되는 산소종의 감소량이며, Fe의 환원으로 인해 유발되는 산소종의 감소는 미미하거나 전혀 일어나지 않음을 알 수 있었고, 이와같은 원인으로 하여 Fe 치환량이 증가함에 따라 Co의 환원으로 인해 제거되는 전체 산소량이 점차 줄어들음을 알 수 있었다. 한편, Fe치환량이 증가함에 따라 제거되는 산소량이 감소함에도 불구하고, 700°C 근처에 해당하는 d 단계의 환원에 의해 제거되는 산소량은 오히려 증가하였다. 이는 페롭스카이트 구조내에서 안정화된 Fe가 주변의 Co와 산소간의 결합 에너지를 증가시켜, 저온부에서 제거되어야 할 산소종을 보다 높은 온도에서 제거되는 산소종으로 변성시킴을 의미한다. 본 실험의 결과, 500°C 부근의 c 단계에서 제거되는 산소종이 Fe치환분을 0.00, 0.01을 거쳐 0.10의 시료에 이르면 변성하여 사라지고, 대신 d 단계의 무게감소에 참여한다. 이어 400°C의 b단계에서 제거되는 산소종이 Fe치환분이 0.10, 0.20, 0.35, 0.50로 증가함에 따라 d 단계에서 제거되는 산소종으로 변성하여 사라지고, d 단계에서 제거되는 산소종의 양의 증가에 기여한다.

또한, Co의 환원에 의한 산소종의 제거가 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 경우 b, c 단계에서 주로 일어나는 반면, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 의 경우는 d 단계에서 주로 일어남을 인지함으로써, Fe치환에 따라 Co와 산소종간의 결합에너지가 강화되는 현상을 확인할 수 있다.

결국, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물에서 치환된 Fe는 페롭스카이트 구조내에서 안정화되어 쉽게 환원되지 않으며, Co-O간의 결합에너지에 영향을 주어 Co의 환원에 의해 저온에서 제거되는 산소종을 보다 고온에서 제거되는 산소종으로 변성시킴을 알 수 있다.

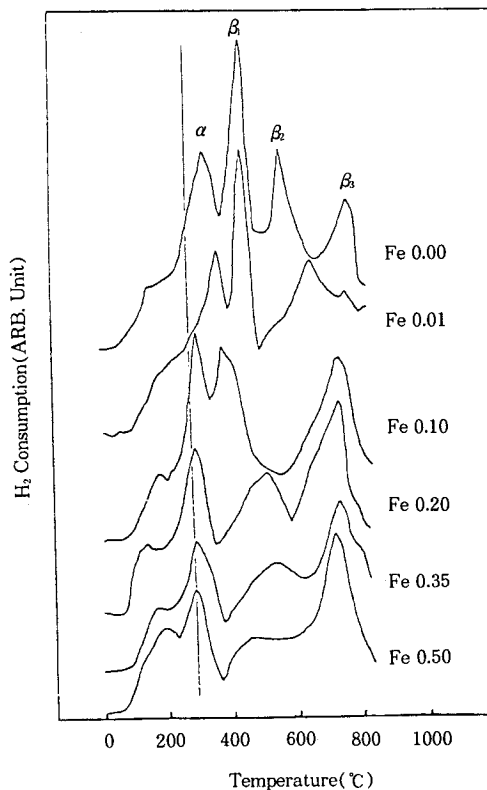


Fig. 2. TPR profiles for various $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ oxides calcined at 700°C for 10 hrs (heating rate : 10K/min, gas mixture : 7.5% H_2/N_2).

이와 같은 결과는, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 의 산소열탈착곡선에서 Co^{3+} 가 Co^{2+} 로 환원되면서 나타나는 β -피크가, Fe첨가에 의해 사라지는 현상에 대하여 그 원인을 Fe가 페롭스카이트 구조내에서 Co와 섞여 +3가의 Co이온을 더욱 안정화시키기 때문이라고 해석한 Shimizu 등[11]의 주장과 잘 일치한다.

3.3. TPR

Fig. 2는 TPR 실험의 결과로서 Fe치환량 증가에 따른 산소종의 변성을 더욱 명확히 보여준다. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 경우 네개의 환원피크를 주는데 편의상 낮은 온도영역의 피크부터 환원온도가 증가하는 순으로 α , β , β_2 , β_3 라 각각 명명하였고 α -피크와 β -피크의 차이를 뒤에 상술하였다. Fe치환분이 0.00, 0.01, 0.10으로 증가함에 따라 β_2 -피크가 고온으로 이동하여 β_3 -피크에 더해졌고, β -피크의 경우 Fe치환

량이 증가함에 따라 전체적으로 고온으로 이동하여 β-피크의 크기증가에 기여하였다. 이러한 TPR 결과는, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃ 산화물에서 치환된 Fe는 안정화 되어 쉽게 환원되지 않을 뿐만 아니라 인접한 Co-O의 결합에너지를 강화시켜 산소종의 성질변화를 유발한다는 열중량분석의 결과와 잘 일치하였다.

그러나, α-피크의 경우 Table 2와 같이 Fe치환량이 증가함에 따라 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.99}Fe_{0.01}O₃의 경우를 제외하고 저온으로 이동하였고, Fe치환량 증가에 따르는 Co-O의 결합에너지 강화로 설명되지 않음으로써 α-산소종은 β-산소종과는 다른 메카니즘에 의해 성질이 결정됨을 알 수 있었다.

또한, Fe치환량 증가에 따라 시료중 Co성분의 양이 감소하고 이에 따라 제거되는 산소종의 양이 감소할 것임을 예측할 수 있고, TPR 피크면적의 감소로 이를 확인할 수 있었다.

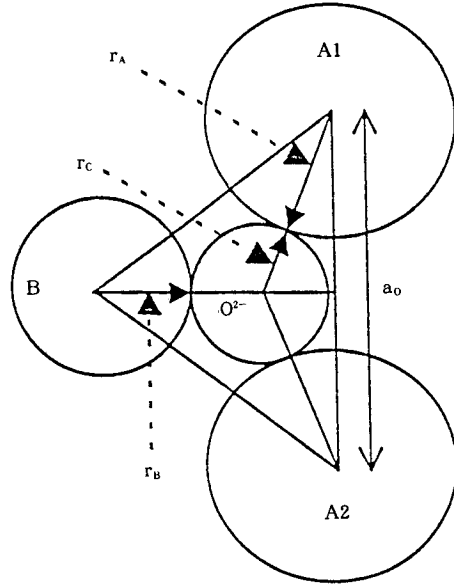
3. 4. La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO₃의 특성과 산소환원 활성과의 연관성

페롭스카이트와 같은 금속산화물에서 산소이온은 격자의 빈 공간을 통해 이동하며, 이때 격자내 빈 공간이 크면 클수록 산소이온의 이동도는 커진다. 일반적으로 격자빈공간(lattice free volume)은 페롭스카이트 단위격자의 부피에서 단위격자내에 존재하는 모든 이온이 차지하는 부피의 합을 뺀 부피로 정의되며, 이론적으로 식(2)와 같이 계산된다.

$$a_o^3 = 2.37r_B + 2.47 - 2.00C * S^{-1} \tag{2}$$

a_o : lattice constant, r_B : ionic radius of B cation,
C : lattice free volume, S : Goldschmidt tolerance factor

격자빈공간이 클수록 음이온의 이동에 관련된 활성화에너지가 작아지는 선형관계를 보임이 보고되었다 [12]. 산소이온의 이동도를 제어하는 또다른 중요한 인자로서 페롭스카이트 구조상의 2개의 A 양이온, 1개의 B 양이온과 동시에 접하는 원의 반지름으로 정의되는 안장점(saddle point; r_c)이 있으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 산소이온은 이와같은 안장점을 통과하여 산소빈자리에서 다른 산소빈자리로 이동하게 되고 이때 이온반경이 r_c값보다 작은 경우 주위 양이온을 변형시키지 않고 통과할 수 있으나, 이온반경이 큰 이온들의 경우 격자진동이 일어나야만 통과할 수 있다[12]. 대부분의 페롭스카이트의 경우 이론적인 r_c



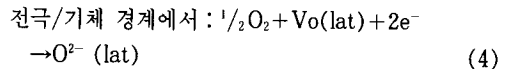
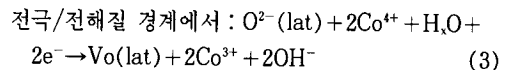
$$r_c = \frac{r_A^2 + 3/4(a_o^2) - \sqrt{2}(a_o)(r_B) + r_B^2}{2(r_A) + \sqrt{2}(a_o) - 2(r_B)}$$

r_A : Ionic Radius of A Cation
r_B : Ionic Radius of B Cation
r_o : Lattice Constant

Fig. 3. Geometry and calculation used for determining r_c(O²⁻ not to be scaled) [12].

값은 1.1Å을 넘지 않으며 2가 산소이온의 이온반경이 1.4Å임을 감안하면 페롭스카이트 금속산화물상에서 산소이온의 이동은 후자의 경로를 따르고, 열에너지의 공급으로 격자진동이 활발해지거나 격자 자체의 팽창에 의해 격자빈공간과 r_c값이 커짐으로써 이온이동도가 증가함을 예측할 수 있다.

Kudo 등[30]은 La_{1-x}Sr_xCoO₃계 페롭스카이트형 산화물을 이용하여 실험한 결과 다음과 같은 반응 메카니즘을 제시하였다.



즉, 전극/전해질 경계에서 격자산소가 산소환원반응에 참여하여 소모됨으로써 형성된 산소빈자리는 기체와 접촉하는 면으로 이동하여 다시 기상의 산소로부터 격자산소를 보충받는다. 이로부터 산소환원반응

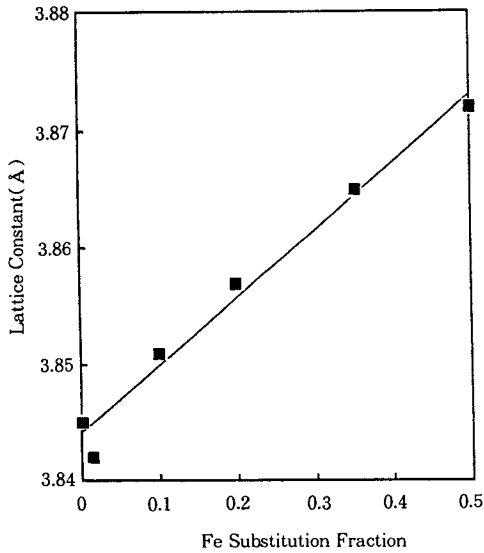


Fig. 4. Variation of lattice constant with Fe-substitution fraction for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ calcined at 700°C for 10 hrs.

에 격자산소의 결합세기와 산소빈자리의 수가 중요함을 알 수 있다.

Cook과 Sammuells[12]의 주장을 바탕으로 격자 내 산소이온종의 이동도(mobility)가 커지게 되면 표면에서 쉽게 수소가 결합하여 제거될 것이라는 가정 하에 Fe치환량 증가에 따른 격자상수의 변화와 이에 따른 α -산소종의 피크온도 변화와의 관계를 조사하였다. Fig. 4는 Fe치환량 증가에 따른 격자상수와 의 상관관계를 나타낸 것으로 좋은 선형성을 보였다. 이러한 격자상수의 변화는 Fe치환분을 0.5일 때를 제외하고 산소환원반응 활성의 순서와 잘 일치하여[5], 격자팽창이 산소활성의 증가와 깊은 관계가 있음을 알 수 있었다.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 의 선형성에서의 이탈은 산소 환원반응 활성이 0.01에서 극소를 보이는 점과 α -산소종의 환원피크온도가 Fe치환량 증가에 따라 0.01에서 최대를 보이는 점, 그리고 Guly[13]에 의한 에탄올의 완전산화반응 활성이 0.01에서 최대를 보인 후 Fe치환분율이 0.02, 0.10로 증가할수록 감소한다는 보고 등을 감안할 때 측정오차로 생각될 수 없다. 오히려 Guly[13]에 의한 실험결과를, Fe가 치환됨에 따라 격자가 수축하여 Fe치환분율 0.01에서 에탄올의 CO_2 로의 산화반응이 일어나기에 가장 용이한 격

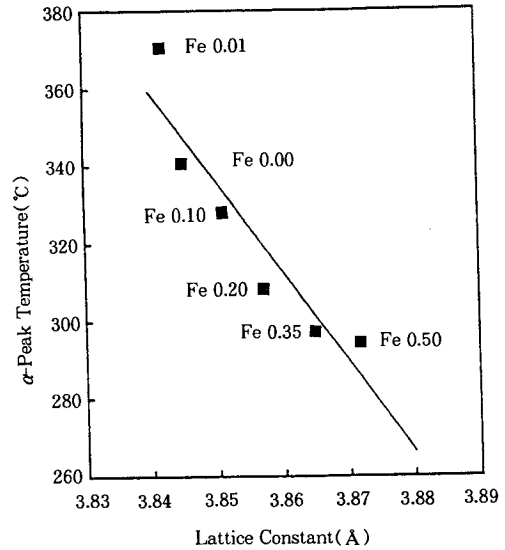


Fig. 5. Variation of TPR α -peak temperature with lattice constant for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ calcined at 700°C for 10 hrs.

자크기를 갖는 것으로 해석할 수 있다. 이에 대해서는 좀더 심도있는 연구가 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

Fig. 5는 이러한 Fe치환량에 따른 격자상수의 변화에 대해 α -산소종의 피크온도를 도시한 것으로 격자상수가 커짐에 따라 피크온도가 감소하는 것을 알 수 있다. 즉 Cook과 Sammuells[12]의 주장을 바탕으로 격자가 팽창하면 산소이온이 공간이동을 하는데 필요한 격자빈공간과 안장점이 커져 이동도가 증가하고 이에 따라 수소가 결합이 용이해져 환원피크온도가 낮은 쪽으로 이동한다는 것을 알 수 있었다. 또한 이와같은 결과로부터 α -산소는 Co나 Fe와 강하게 결합한 산소종이 아니라, 안장점을 통해 금속산화물 내에서 자유롭게 이동하며 격자내외의 출입이 용이한 가역적인 산소종(reversible oxygen)임을 예측할 수 있다. Nakamura 등[14]은 가역적인 산소종이 산소 환원반응 및 완전산화반응에 활성을 갖는다고 주장하였는 바, 가역적인 산소종으로 추정되는 α -산소종에 대해 산소환원반응과의 연관성 유무를 고찰하였다. 금속과 α -산소종간의 결합에너지로 생각할 수 있는 α -피크온도와 산소환원반응의 활성을 반영하는 과전압과의 상관관계를 고찰하고자 Fig. 6에 이들을 도시하였다. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 를 제외하고는 α -산소종의 환원피크온도가 감소하면, 즉 금속과 α -산소종

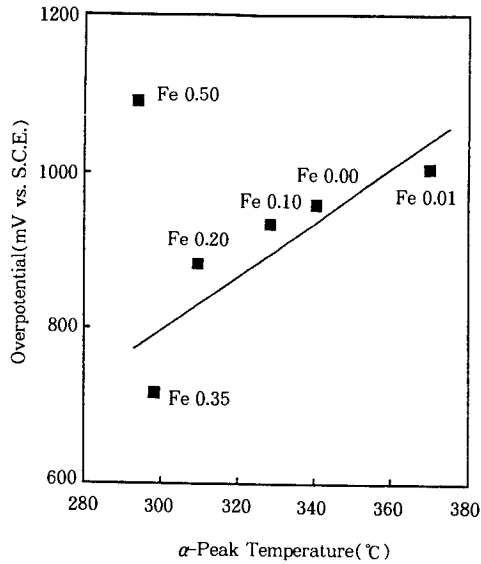


Fig. 6. Variation of overpotential at constant current with TPR α -peak temperature for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ calcined at 700°C for 10hrs.

간의 결합에너지가 감소하면 과전압이 줄어들어 높은 산소활성을 보이는 좋은 비례관계를 보임으로써, 전기화학 산소환원반응의 활성종이 α -산소종이고 금속과 α -산소종간의 결합에너지의 감소가 산소환원반응의 활성을 직접적으로 제어한다는 것을 알 수 있었다.

결국, Fe치환량 변화에 따른 격자팽창은 산소환원반응의 활성종인 α -산소종의 금속간 결합에너지를 약화시켜 산소환원반응의 활성을 증가시켰다. 이와같은 결과는 산소환원반응에 대한 속도단계는 O^{2-} 이온의 확산단계라는 van Buren 등[15]의 주장과 잘 연관되는 것이다. 다만, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 의 경우 Fe치환량 증가에 따르는 격자상수의 증가에도 불구하고 산소환원활성이 큰 폭으로 감소하였다. 이와 같은 현상은 Fe치환량 증가에 따라 격자팽창이외의 또 다른 변화가 존재하여 이것이 산소환원활성을 감소시키기 때문으로 생각된다. Fig. 1과 Fig. 2에서, 치환된 Fe는 주위의 산소이온과 강하게 결합하여 900°C 의 환원분위기에서도 쉽게 환원되지 않아 산소를 방출하지 않는다. 따라서, Fe주위의 산소종은 강하게 격자안에 구속되어 있어 가역적으로 격자내외를 움직일 수 없으며, 이와 같은 이유로하여 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 경우 Fe치환량 증가에 따라 산소환

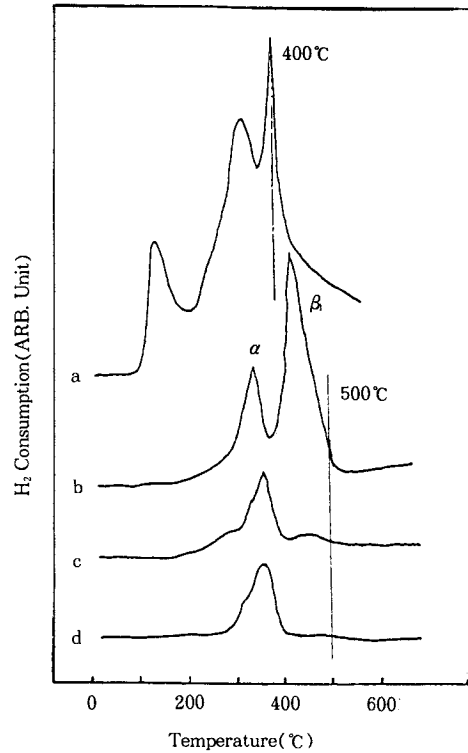
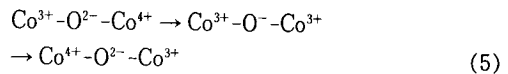


Fig. 7. TPR profiles for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$: (a) TPR to 400°C , (b), (c) and (d) re-TPR to 500°C consecutively (heating rate: $10\text{K}/\text{min}$, gas mixture: $7.5\% \text{H}_2/\text{N}_2$).

원반응의 활성종인 α -산소종의 양이 크게 감소한다. 이와같은 현상은 Fig. 2의 α -피크의 크기감소로 쉽게 확인할 수 있다. 결국, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 경우 Fe치환량 증가에 따른 α -산소종의 결합에너지 감소와 α -산소종의 감소로 산소환원반응의 활성은 최대값을 보인 후 감소한다.

또한 전극반응에서 산소이온전달반응 이외에 또 다른 주요전극반응인 전자전달반응이 전극내에서 아래와 같은 메카니즘에 의해 일어나는 바[16], Fe치환량이 0.5에 가까워지면 $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{4+}$ 보다는



Co-O-Fe배열이 이루어져 전자전달저항이 크게 증가하여 전류밀도가 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 이와 더불어 Fe치환량이 증가함에 따라 격자크기가

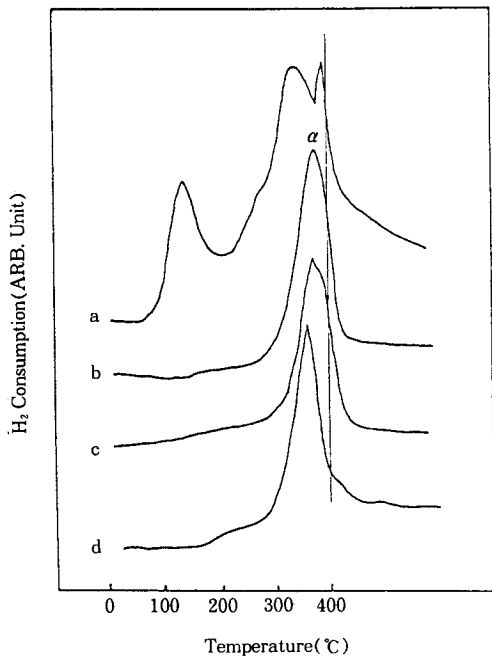


Fig. 8. TPR profiles for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$: (a) TPR to 400°C, (b) re-TPR to 400°C following the reduction with 7.5% H_2/N_2 at 400°C for 20min, cooling to room temperature, and then 10cc/min oxygen treatment for 2 hrs after (a), (c) re-TPR to 400°C following the same treatment of (b) except the oxygen treatment after (b), and (d) re-TPR to 400°C following the same treatment of (b) with 10cc/min N_2 treatment for 12 hrs instead of oxygen treatment after (c) (Heating rate : 10K/min, gas mixture : 7.5 % H_2/N_2).

과도하게 팽창하여 $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{4+}$ 중의 O의 2p 전자 궤도와 Co의 3d 전자궤도간의 겹침이 줄어들어 전자 전달저항이 증가하게 될 가능성도 배제할 수 없다.

3. 5. α -산소종의 특성 분석

Fig. 7과 Fig. 8은 산소환원반응의 활성종인 α -산소가 과연 가역적인 산소종인지를 확인하기 위해 900°C에서 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 를 사용하여 연속적인 TPR을 수행한 결과이다.

Fig. 7의 경우 400°C까지 TPR를 행하고(a), 400

°C에서 환원분위기를 20분간 유지한 후 이 환원분위기를 유지한 채 급냉하여 다시 500°C까지 TPR를 행한(b) 후, 500°C에서 환원분위기를 20분간 유지후 급냉, 500°C까지 TPR를 반복 행하고(c), 같은 과정으로 한 번 더(d) TPR를 반복하였다. (a)에서 볼 수 있는 150°C 근처의 피크는 수분의 탈착피크로서 1회 처리 후 관찰되지 않았다. α -피크의 경우 환원과정이 반복됨에 따라 비록 크기는 줄어들지만 제거되지 않는 것을 볼 수 있다. 반면 β -피크의 경우 (b)에서 1회 환원된 후 재 TPR시 거의 피크를 보이지 않음으로써 β -피크는 제거된 후 다시 복구될 수 없는 비가역적인 산소종임을 알 수 있었다. α -산소종의 경우 400°C (a) 및 500°C (b, c, d)에서 환원분위기를 유지한 채 20분간 유지하여 각 단계마다 α -산소종을 완전히 제거시킨 후, 환원분위기를 유지한 채 냉각시켰음에도 불구하고 여전히 피크가 나타나는 것은 주위의 β -산소종으로부터 α -산소종으로의 변성이 일정온도 이상에서 매우 빨리 진행됨을 의미하고, 이러한 사실은 재환원이 반복됨에 따라 α -산소종의 피크가 점차 고온으로 이동하는 것으로부터도 뒷받침된다.

Fig. 8은, Fig. 7로부터 유추할 수 있었던 β -산소종의 α -산소종으로의 전이과정을 확인하기 위한 실험결과이다. 400°C까지 TPR를 행한(a) 후, 400°C에서 환원분위기를 20분간 유지한 후 냉각하여 상온에서 2 시간동안 10cc/min의 산소처리를 행하고 다시 400°C까지 TPR를 행하고(b), 이후 동일한 조건의 환원분위기를 유지한 후 냉각하여 산소처리 없이 곧장 재환원(c)시켰다. 이어 이 시료를 동일한 환원분위기를 유지한 후 냉각하여 산소처리 없이 상온에서 10cc/min의 질소분위기 하에서 12시간 처리하고 다시 TPR를 행하였다(d). (a)에서 볼 수 있는 150°C부근의 피크는, Fig. 7에서와 마찬가지로 수분의 탈착피크로서 1회 처리 후 관찰되지 않았다. 환원이 반복됨에 따라 α -피크의 크기가 조금씩 감소하고 있으나 그 감소폭은 Fig. 7의 경우보다 현저히 줄어 들었다. 이는 Co-산소간 결합에너지 면에서 α -산소종과 비슷한 β -피크종이 거의 제거되지 않음으로써, β -산소종의 α -산소종으로의 변성이 훨씬 용이해졌기 때문으로 생각된다. (b)와 (c)를 비교하여 크게 차이가 나지 않는 것으로부터 상온에서 공급되는 산소는 α -산소종의 복원에 거의 영향을 미치지 않고, 산소처리전에 이미 격자내의 β -산소종에 의해 α -산소종이 복원되었음을 알 수 있다. 또한, (b), (c)로 환원이

Table 3. TPR α -Peak Temperature of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

(unit : °C)		
Oxide	Calcined at 700°C	Calcined at 900°C
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	340.5	377.1
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$	370.0	397.6
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	328.5	398.9
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	304.9	337.0
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$	288.1	256.2
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	294.0	294.0

반복됨에 따라 결합에너지가 큰 β -산소종이 α -산소종으로 변성됨으로써 원래의 α -산소종보다 30°C가량 높은 온도에서 피크를 보인다. 상온에서 충분한 시간을 방치하게 되면 다시 안정된 α -산소종으로의 변성을 위하여 피크위치가 낮은 온도로 이동하리라는 것을 (d)로부터 관찰할 수 있다. 결과적으로, α -산소종의 복구에 β -산소종이 중요한 역할을 함을, Fig. 7과 Fig. 8의 비교로부터 알 수 있었다.

이상과 같은 실험으로부터 α -산소종은 Fe치환량 증가에 따라 Co-산소간 결합에너지가 증가하는 β -산소종과는 달리, Fe치환량 증가에 따른 격자팽창으로 이동도가 증가하는 경향성을 보이는 산소종으로서, 금속산화물의 격자에 강하게 결합되어 있지 않고 산소빈자리에 끼어 있는[17] 가역적인 산소종임을 암시한다.

3.6. 촉매 비표면적과 산소환원활성과의 관계

900°C에서 소성된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 경우는 Fe치환량 변화때 7.74m²/g과 9.64m²/g사이의 비슷한 표면적을 갖는다[5]. 700°C에서 10시간 소성한 시료와 마찬가지로 방법으로 격자상수를 계산하여 Table 1에 제시하였다. 이로부터 900°C에서 소성한 결과 결정화에 따른 비표면적의 감소와 더불어 격자수축이 일어남을 확인하였으며, Takeda 등[18]이 보고한 3.82~3.89Å의 일반적인 페롭스카이트형 산화물의 격자상수값과 잘 일치하였다.

Table 3은, 900°C에서 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물에 대하여 TPR실험을 행한 결과로서, 격자수축에 따라 전체적으로 환원온도가 고온으로 이동하고 있으며, 700°C에서 소성한 산화물과 동일한 α -와 β -피크의 이동경향성을 보인다.

Fig. 9는 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 Fe치환분율에 따른 격자상수값을 도시한 것으로, Fe치환분율

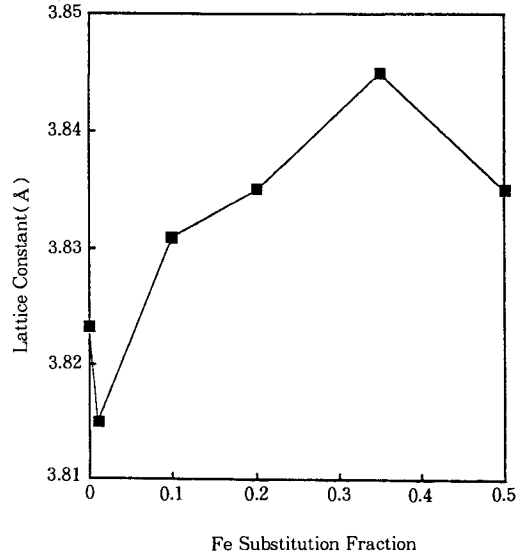


Fig. 9. Variation of lattice constant with Fe-substitution fraction for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ calcined at 900°C.

0.01, 0.20, 0.50의 경우가 Fe치환분율 0.00, 0.10, 0.35의 경우에 비해 소성시간이 17시간에서 24시간으로 늘어남에 따라 격자수축이 심화되었다. 특히 700°C에서 10시간 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 산화물의 경우 표면적이 커서 소결이 더욱 심하게 일어났고 동시에 격자수축도 심해졌다. 이와 같이 900°C에서 소성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 경우, Fe치환량의 증가에 따라 표면적과 격자상수가 증가하는 경향성이 완전히 깨졌음에도 불구하고, Fig. 10에서 보듯이 격자상수가 증가함에 따른 α -산소종의 환원피크온도의 변화는 700°C에서 10시간 소성한 시료에서 볼 수 있는 선형적인 상관관계를 그대로 따랐다.

Fig. 11은 이와같은 α -산소종의 환원피크온도에 대한 전기화학활성을 나타내는 과전압의 값을 도시한 것이다. 마찬가지로 좋은 선형관계를 보였다. 단, 환원피크온도가 400°C근처인 시료의 경우 산소환원활성이 선형에서 벗어나 넓게 분포하고 있었고, 그 이유는 산소종의 결합에너지가 어느정도 이상이 되면 상온에서 산소환원반응에 원활히 참여하지 못하게 되고 이에 따라 α -산소종의 환원피크온도와 과전압간의 선형성이 깨진 것으로 추정된다. 한편, Fe의 첨가가 산소빈자리의 배열을 균일분산한다는 Teraoka 등

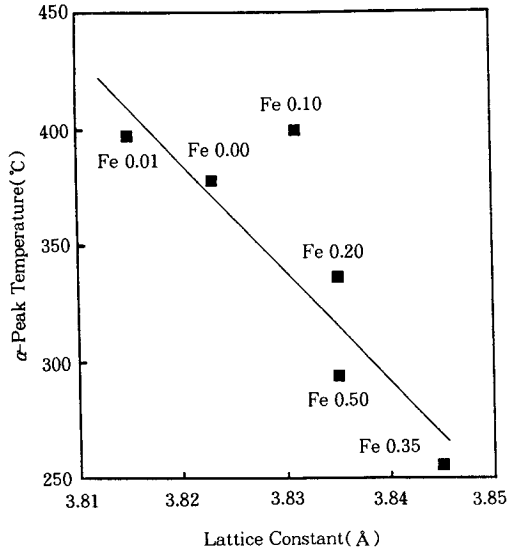


Fig. 10. Variation of TPR α -peak temperature with lattice constant for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ calcined at 900°C .

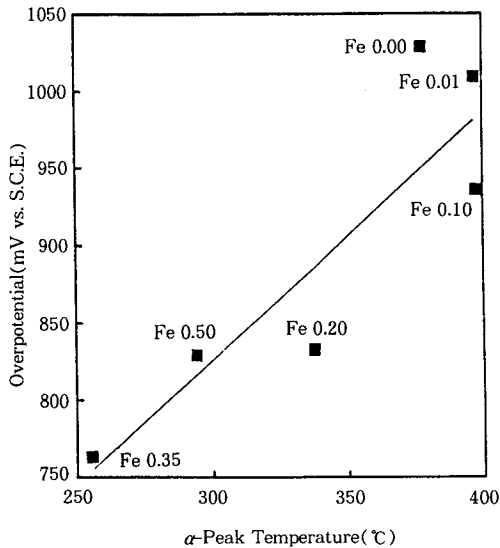


Fig. 11. Variation of overpotential at constant current with TPR α -peak temperature for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ calcined at 900°C .

[17]의 주장에 근거하면 Fe치환량이 증가할수록 계 내의 엔트로피가 증가할 것이고 이로 인해 반응성이 증가할 것으로[19] 예측할 수 있고, 본 실험에서도

이와 일치하는 결과로서, 비슷한 환원피크온도를 갖는 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 및 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 의 반응활성이 Fe치환량이 증가함에 따라 비례하여 증가하였다.

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 동일 산화물을 전극으로 사용한 실험결과가, Fe치환량의 증가에 따른 촉매의 비표면적 증가 또는 단순한 Fe 함량증가에 의해 영향받는 것이 아니고, Fe치환량 증가에 따른 격자팽창으로 인해 유발되는 α -산소종의 결합에너지 감소와 α -산소종의 양의 감소에 의해 결정되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 계 페롭스카이트형 산화물 촉매상에는 α -와 β -산소종이 존재하였다.
2. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 산화물의 Fe종은 페롭스카이트 구조내에서 크게 안정화되어 900°C 이하 온도에서 거의 환원되지 않았고, Co와 O간의 결합에너지를 강화시켜 β -산소종의 성질을 변화시켰다.
3. α -산소종은 가역적으로 격자내외를 출입하는 산소 환원반응의 활성종으로서 Fe의 치환량의 증가에 따른 격자팽창은 금속과 α -산소종의 결합에너지를 약화시켜 전기화학적 산소환원반응의 활성을 증가시켰다.
4. Fe 치환량의 증가는 α -산소종의 양의 감소를 초래하고, 이로부터 산소환원반응 활성의 최대값을 주는 최적의 Fe 치환량이 존재하였다.
5. 환원반응에 의해 소모된 α -산소종은 β -산소종으로부터 전이가 일어나면서 보충되었다.
6. 산소환원반응의 활성은 산화물 표면적의 변화와 무관하였다.

감 사

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

참고문헌

1. Y. Shimizu, K. Uemura, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1979(1988).
2. D. B. Meadowcroft, *Nature*, **226**, 847(1970).

3. T. Kudo, H. Obayashi, and M. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 321(1977).
4. M. Sakaguchi, K. Uematsu, A. Sakata, Y. Sato, and M. Sato, *Electrochim. Acta.*, **34**, 625(1989).
5. 문형대, 이호인, 공업화학, 투고중.
6. 한 봉희 역, "X-선 회절", p. 448, 반도출판사, 서울, 1990.
7. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, New York, 1984.
8. A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard, and P. Hagemuller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1714 (1987).
9. V. Bhide and D. Rajoria, *Phys. Rev. B*, **6**, 1021 (1972).
10. I. Kojima, H. Adachi, and I. Yasumori, *Surface Sci.*, **130**, 50(1983).
11. Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3430 (1990).
12. R. L. Cook and A. F. Sammuells, *Solid State Ionics*, **45**, 311(1991).
13. P. G Guly, *Indian J. Chem.*, **15A**, 280(1984).
14. T. Nakamura, M. Misono, and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 394(1982).
15. F. R. van Buren, G. H. J. Broers, C. Boesveld, and A. J. Bouman, *J. Electroanal. Chem.*, **87**, 381 (1978).
16. J. B. Goodenough and J. M. Longo in "Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-related Compounds, Landholt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", New Series Group III/ Vol. 4a, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1970.
17. Y. Teraoka, H. Zhang, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1367(1985).
18. Y. Takeda, R. Kanno, T. Kondo, and O. Yamamoto, *J. Appl. Electrochem.*, **12**, 275(1982).
19. J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, and K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, **67**, 1(1987).