

## 아연공기전지용 $\text{Pr}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{CoO}_3$ 양극촉매 제조 및 전기화학적 특성

허상훈\* · 엄승욱 · 김현수

한국전기연구원 전지압전연구센터

(2009년 11월 5일 접수: 2009년 11월 20일 채택)

## Preparation and Electrochemical Properties of $\text{Pr}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{CoO}_3$ Cathode Materials for Zinc Air Batteries

Sang-Hun Heo\*, Seung-Wook Eom, and Hyun-Soo Kim

Korea Electrotechnology Research Institute, Gyeongsangnam-do 641-120, Korea

(Received November 5, 2009 : Accepted November 20, 2009)

### 초 록

아연공기이차전지는 고에너지밀도형이고 환경친화적이며 낮은 제조단가와 수용액계의 전해질 사용으로 다른 종류의 전지에 비해 매우 안전한 특성을 가진다. 하지만, 고출력 방전에 취약한 단점이 있으며 수용액에서 산소발생 및 환원반응은 매우 높은 과전압 하에서 일어나 전지효율의 감소 및 수명단축의 결과를 가져온다. 따라서 충·방전이 개시되면서 초기 OCV로부터 전압강하를 최소화 시키는 것이 성능 개선의 관건인데 이는 고성능의 촉매개발로 해결해야 한다. 본 연구에서는 구연산법을 이용하여  $\text{Pr}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{CoO}_3$  분말을 합성하고 각 분말들의 물성을 XRD, SEM, TGA 등을 이용하여 측정하고, 이를 이용한 양극의 환원 및 산화분극과 순환전압전류 등의 전기화학적 특성을 평가하여 기존에 연구했던  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  등의 촉매 성능보다 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

**Abstracts :** Zn/Air secondary batteries are high energy density type and environment-friendly. Also, they have safer properties than batteries of other type by low manufacturing cost and using the electrolyte solution. But, they have a weak concerning large output discharge. Oxygen evolution reaction(OER) and oxygen reduction reaction(ORR) in aqueous solution make a result of a decrease of cell efficiency and life span. Therefore, to minimize the voltage drop between OCV and charge/discharge voltage is key point. The problem should be solved through developing catalysts of high efficiency. In this study, we synthesized  $\text{Pr}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{CoO}_3$  powders by citric method and then measured physical characteristics of each powder by XRD, SEM, TGA etc. We examined its electrochemical properties by the cathodic polarization, anodic polarization and cyclic voltammogram. We achieved results that new catalysts showed better performances than existing  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ , ect. catalysts prepared in our lab.

**Keywords :** Praseodymium, Catalyst, Cathode, Perovskite, Zinc air battery

\*E-mail: gjtkdgs80@keri.re.kr

### 1. 서 론

이연공기전지는 공기 중의 산소와 오염물질의 발생이 없는 아연을 에너지원으로 사용하므로 환경친화적이며 cathode의 재활용이 가능하다. 수용액계 전해질과 820 mAh/g의 높은 이론용량으로 다른 종류의 전지에 비해 안전하며 고에너지밀도형이다.<sup>1,2)</sup>

산소환원반응을 촉진시킬 수 있는 촉매로 페로브스카이트형(ABO<sub>3</sub>)구조의 산화물을 사용하는데, 이는 열팽창률이 작고 화학적으로 안정하며 높은 이온전도성을 갖고 있기 때문에 고체산화물연료전지용 공기극으로 많이 이용된다.

페로브스카이트구조는 A-site에는 란타넘 계열의 금속, B-site에는 전이금속으로 이루어져 있으며 A-site에 A를 부분적으로 치환하면 산소결핍농도가 증가하고 산소 이온의 전도성을 증가시켜 결과적으로 촉매 성능이 향상된다. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 등의 양극촉매가 이연공기이차전지용으로 적용되어 우수한 성능을 나타낸 바 있다.<sup>1,2,9)</sup>

본 연구에서는 앞선 연구의 A-site에 사용하던 Lanthanum(La)을 전자분포 및 구조적 특성이 비슷한 Praseodymium(Pr)으로 대체하여 연구하였다. Pr의 사용은 높은 전기전도도와 낮은 분극 저항을 나타내는 효과를 보였고<sup>4)</sup> Yamamoto는 Pr을 사용하여 사방정계 구조로 혼합된 Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 산화물이 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> 산화물 보다 높은 전기전도성을 나타낸다고 보고하였다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 PrCoO<sub>3</sub>의 Pr site에 산화가가 다른 Sr<sup>2+</sup> 또는 Ca<sup>2+</sup>을 부분적으로 치환하여, 물성과 이를 적용한 cathode의 전기화학적 성능을 평가하여 이연공기전지의 새로운 촉매로 사용가능성을 알아보았다.

### 2. 실험

#### 2.1. Pr<sub>1-x</sub>(Sr, Ca)<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (x = 0.1~0.7) 분말제조

본 연구에서는 페로브스카이트형 산화물을 제조하는 방법 중 구연산법<sup>11)</sup>을 사용하였다.

Sr이 치환된 PrCoO<sub>3</sub> 전구체를 제조하기 위한 출발물질로는 Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(Aldrich, Inc.), Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Junsei, Inc.), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(Junsei, Inc.), 구연산(Yakuri, Inc.)을 사용하였고, Ca이 치환된 PrCoO<sub>3</sub> 전구체를 제조하기 위한 출발물질로는 Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(Acros org anics, Inc.), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 구연산을 사용하였다. 해당 조성(x=0.1~0.7)별로 화학양론에 맞도록 질량을 측정 후 증류수에 녹여 자석 교반기를 이용해 교반하면서 혼합 용액을 제조하였다.

용액의 pH에 따라 담지후의 최종 입자크기가 달라지기 때문에 암모니아수를 서서히 첨가하여 전체 용액을 충분히 교반하여 pH가 9~10이 되도록 조절하였다. 90°C에서

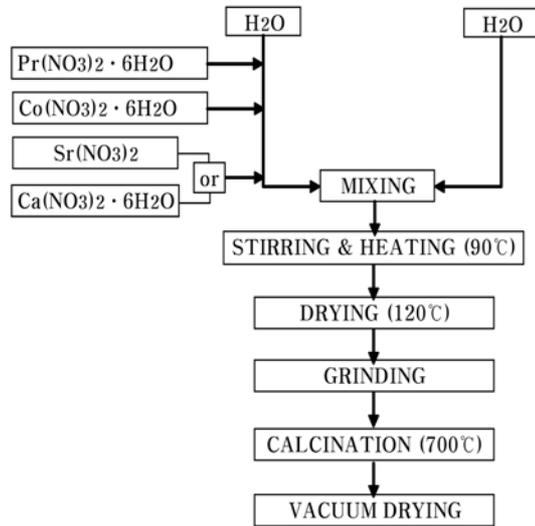


Fig. 1. Process of manufacturing the cathode catalyst.

가열하여 용매를 증발시키고, gel이 형성되면 이 용액을 120°C에서 수분이 완전히 제거될 때까지 건조한다. 이를 잘 분쇄한 후, 전기로에서 700°C에서 2 hr유지하여 촉매분말을 제조하였다.

이에 대한 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다.

이 과정에서 얻어진 페로브스카이트 조성 중 Pr, Sr 및 Ca 성분의 변화에 따른 명칭을 Table. 1로 간략하게 나타내었다. 이 후에는 이 약칭을 사용하여 각 시료를 지칭하였다.

Table 1. The abbreviated specimens of experiments.

x in Pr <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub>	Composition	Abbreviated Composition
0.1	Pr <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> CoO <sub>3</sub>	PSC91
0.2	Pr <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	PSC82
0.3	Pr <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> CoO <sub>3</sub>	PSC73
0.4	Pr <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub>	PSC64
0.5	Pr <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub>	PSC55
0.6	Pr <sub>0.4</sub> Ca <sub>0.6</sub> CoO <sub>3</sub>	PSC46
0.7	Pr <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.7</sub> CoO <sub>3</sub>	PSC37

x in Pr <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub>	Composition	Abbreviated Composition
0.1	Pr <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> CoO <sub>3</sub>	PCC91
0.2	Pr <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	PCC82
0.3	Pr <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> CoO <sub>3</sub>	PCC73
0.4	Pr <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub>	PCC64
0.5	Pr <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub>	PCC55
0.6	Pr <sub>0.4</sub> Ca <sub>0.6</sub> CoO <sub>3</sub>	PCC46
0.7	Pr <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.7</sub> CoO <sub>3</sub>	PCC37

**2.2. 양극의 제조**

제조된  $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$ ,  $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$  ( $x = 0.1\sim 0.7$ ) 촉매를 Fig. 2의 공정으로 양극을 제조하였다. 공기극의 조성은 결합제로서 PTFE(Poly tetra fluoro ethylene)현탁액(60 wt%, Aldrich), 도전재 및 촉매의 담지체로 Vulcan XC-72R(carbon black), 마지막으로 합성한 촉매를 중량비율에 맞추어 증류수에 첨가하여 초음파 분산기(Sonic Dismembrator, Fisher)로 고르게 분산 후 고속교반기(Carframo BDC 6015, Canada)로 2000 rpm, 2 hr 동안 혼합하였다.

혼합된 Slurry는 90~120°C의 오븐에서 건조시킨 후 Iso-propyl alcohol을 첨가하여 Kneading공정을 거친 후 상온에서 Roll press를 이용하여 약 35  $\mu m$ 의 전극을 제조하였다. 전기화학적 성능을 평가하기 위하여 집전체로 Ni mesh를 압착하고, PTFE sheet(W.L. Gore & Assoc, Inc.)를 부착하여 최종 cathode를 제조하였다.

**2.3. Half cell 구성**

촉매를 평가하기 위하여 반전지를 Fig. 3와 같이 구성하여 Potentiostat/Galvanostat으로 3전극 실험을 수행하였다.

기준(Reference)전극으로는 SHC(standard hydrogen electrode)에 대하여 0.098 V인 표준 산화수은전극(Hg/HgO, Koslow Scientific Co. USA)을 사용하였고 상대(Counter)전극으로는 Pt mesh를 사용, 전해액은 8.5 M KOH수용액을 사용하였다. 작업(Working)전극은 조성별 제조한 양극을 사용하였다.

**2.4. 특성분석 방법**

**1) 물성 분석 방법**

TGA(Thermogravimetric analysis, Q-600 TA Instru-

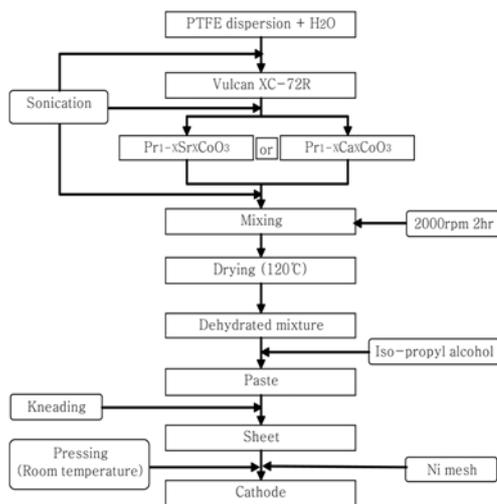


Fig. 2. Manufacturing process of cathode.

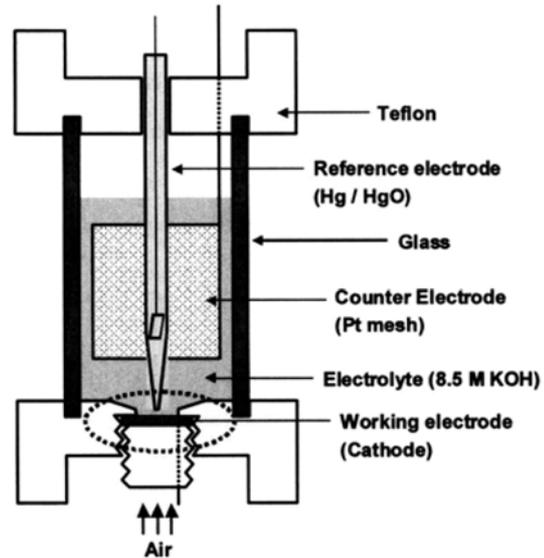


Fig. 3. Structure of half cell.

ment, USA)를 이용하여 분말의 대략적인 하소온도를 결정하였고, 제조된 촉매의 페로브스카이트 구조는 X-ray 회절분석기(1830 X-ray diffractometer, Philips)를 이용하여 분석하였고, 촉매 표면적은 표면특성분석기(Surface Characterizing Analyzer, ASAP2010 & TriStar3000 Micromeritics, USA)로 BET측정을 하였다. 표면구조 분석은 Scanning electron microscope (S-2700, Hitachi, Japan)를 사용하였다.

**2) 전기화학적 분석 방법**

전기화학적 특성연구를 위하여 Linear Sweep Voltammetry (LSV) 기법을 이용해 양극의 산화·환원 분극특성을 Cyclic Voltammetry(CV) 기법을 이용하여 사이클 내구성 등을 평가하였다. 시험장비는 Potentiostat/Galvanostat (VMP3, Princeton Applied Research)를 사용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 촉매의 물성**

페로브스카이트 촉매의 적당한 하소온도를 알아보기와 하소 전 분말의 TGA(thermogravimetric analysis) 분석을 하였다. 실험은 0~900°C 사이에서 5°C/min로 승온하며 공기 중 에서 실시하였다. Fig. 4에 나타난 열분석 결과에서 평균 700°C부근에서 초기 시편의 약 21%의 무게감소가 있었고, 기존 문헌과 같이 700°C부근 이상의 온도에서는 중량손실이 없는 것으로 판단되어, 700°C로 최적의 하

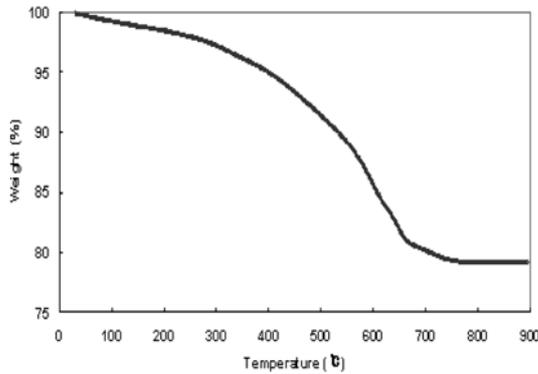


Fig. 4. TGA curves for  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ .

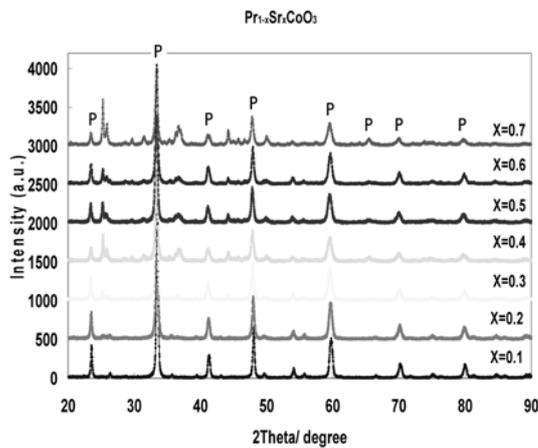


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1\sim 0.7$ ).

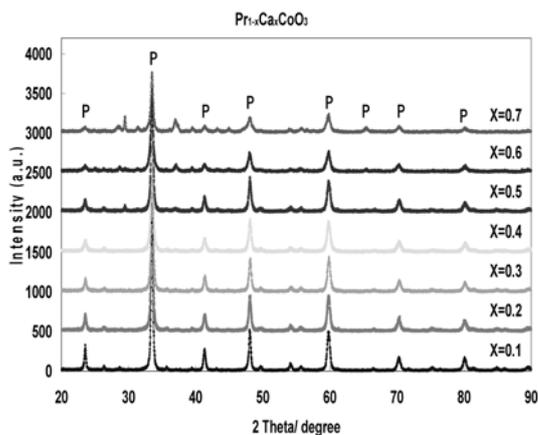


Fig. 6. XRD patterns of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1\sim 0.7$ ).

소온도로 결정하였다.<sup>9)</sup>

하소 후 얻어진 분말에 대해서 페로브스카이트 단일 상의 형성 여부를 확인하기 위해서  $\text{Pr}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{CoO}_3$

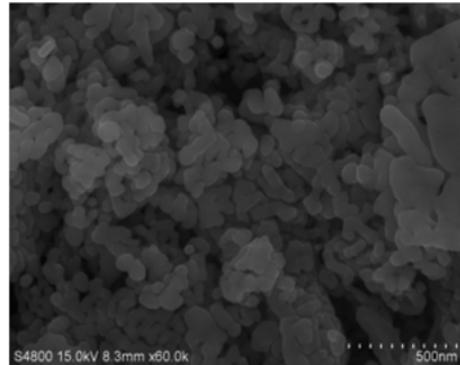


Fig. 7. SEM image of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1$ ) catalyst.

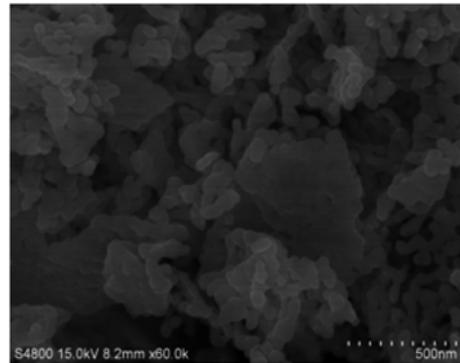


Fig. 8. SEM image of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1$ ) catalyst.

( $x = 0.1\sim 0.7$ ) 촉매의 조성별 XRD 분석한 결과 Fig. 5, 6과 같이 나타났다.

$\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 의 치환량이 증가할수록  $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  등의 불순물이 미량 나타났으며, 둘 다 조성이 0.7몰이상 일 때는 단일 페로브스카이트상을 얻지 못하여 실험 대상에서 제외시켰다.

Fig. 7, 8은 제조한 촉매의 SEM(Scanning electron microscope) 사진이다. 각각의 조성에서 1차 입자들이 약 50 nm로 형성된 것을 알 수 있었다. 그리고 대부분 분말 입자가 응집(agglomeration)현상을 보여 기공을 많이 함유된 구조를 확인할 수 있었다.

한편, PSC82촉매와 PCC55촉매의 BET(Brunauer, Emmet and Teller) 값은 각  $16.56 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $14.48 \text{ m}^2/\text{g}$  정도의 비표면적을 얻었으며,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 의 치환에 따른 표면적 변화는 산소 환원반응의 활성과 무관하였다.

### 3.2. 환원 및 산화 분극 특성

LSV(Linear Sweep Voltammetry)는 cathode의 cathodic polarization curve 및 anodic polarization curve를 구하는데 이용하였으며, 전위구간은  $-1 \text{ V} \leftrightarrow \text{OCP} \leftrightarrow +1 \text{ V}$

(vs. Hg/HgO)로 하였고, 1 mV/s의 주사속도로 측정하였다.

Fig. 9, 10은 조성별로 합성된 촉매를 이용하여 양극을 제조한 후 이들의 산소환원분극특성을 나타낸 결과이며, 이는 아연공기이차전지의 방전반응에 해당한다.

Fig. 9는  $\text{Sr}^{2+}$  이온이 치환된  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  촉매를 적용하여 산소 환원분극 특성을 나타낸 것이고, Fig. 10은  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 치환된  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  촉매를 적용하여 산소 환원분극 특성을 나타낸 것으로, 각  $10 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류 밀도에서 Fig. 9는 조성이 0.5몰인 PSC55 촉매를 적용하여  $-0.072 \text{ V}$ 로 가장 훌륭한 방전특성을 나타내었다. Fig. 10에서는 0.2몰의 조성인 PSC82 촉매를 적용하여  $-0.085 \text{ V}$ 의 훌륭한 방전특성을 나타내었다.

Fig. 11과 Fig. 12는  $\text{Sr}^{2+}$  이온,  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 각각 조성별로 치환하여  $\text{Pr}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{CoO}_3$ 의 촉매가 적용된 양극의 산화분극 특성을 나타낸 것이다. 산화분극 특성은 아연공기이차전지가 충전될 때의 cathode의 반응에 해당하며,  $10 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도에서 Fig. 11은 조성이 0.2몰인 PSC82 촉매가 적용된  $0.491 \text{ V}$ 로 가장 훌륭한 방전

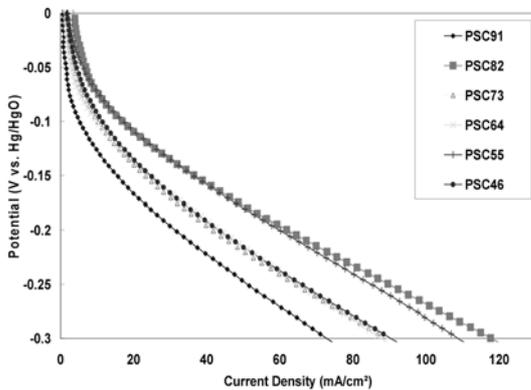


Fig. 9. Cathodic Polarization curve of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  cathode. ( $x = 0.1\sim 0.6$ )

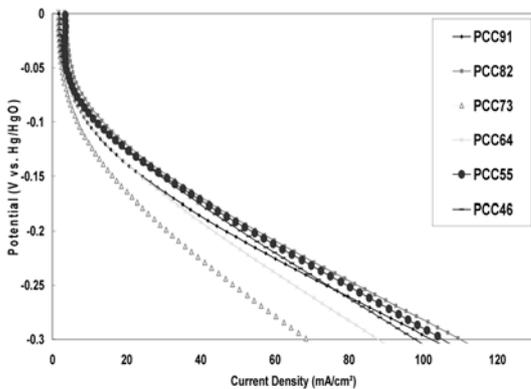


Fig. 10. Cathodic Polarization curve of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  cathode. ( $x = 0.1\sim 0.6$ )

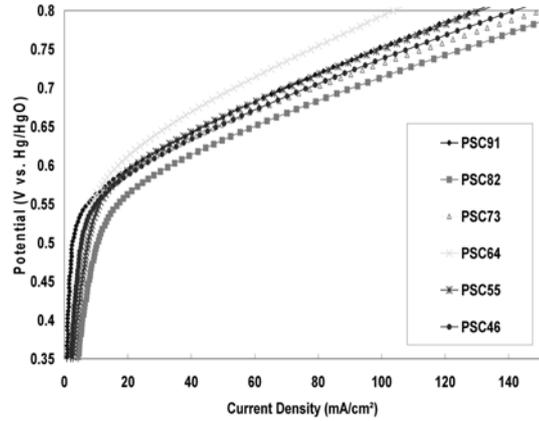


Fig. 11. Anodic Polarization curve of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  cathode. ( $x = 0.1\sim 0.6$ )

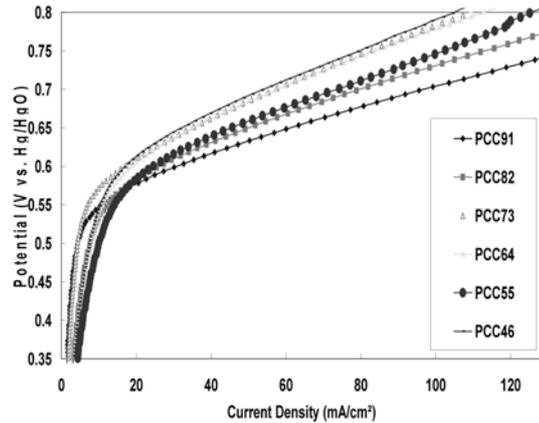


Fig. 12. Anodic Polarization curve of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  cathode. ( $x = 0.1\sim 0.6$ )

특성을 나타내었고, Fig. 12에 서는 0.5몰의 조성인 PCC55 촉매를 적용 하여  $0.500 \text{ V}$ 의 훌륭한 충전특성을 나타내었다.

산소환원반응, 산소발생반응 종합성능을 Fig. 13, 14의 결과로 나타내었다.

충·방전 시의 IR drop은 cathode 전압차이가 작아야 전지의 쿨롱효율이 높게 얻어지는데, Table. 2와 같이 충방전 IR drop 값이 측정 되었다. 이는 공기를 활물질로 이용하기 때문에 공기의 확산저항으로 인한 것이다.

$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 촉매를 적용한 경우는 Sr를 0.2몰로 치환하였을 때 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었으며, 본 실험실에서 합성한 기준 촉매  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ <sup>1)</sup>에 비하여 성능이 개선되었고,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 촉매를 적용한 경우는 Ca를 0.5몰로 치환하였을 때 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었으며,  $50 \text{ mA/cm}^2$ 일때 우수한 성능의 PCC91은 기준 촉매  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ <sup>2)</sup>에 비하여 성능이 개선된 것으로 나타났다.

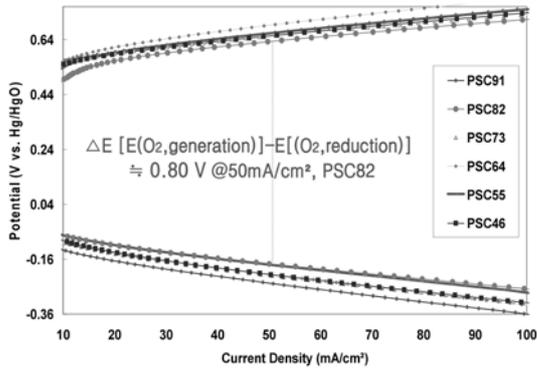


Fig. 13. Anodic and cathodic polarization curve of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  cathode. ( $x = 0.1\sim 0.6$ )

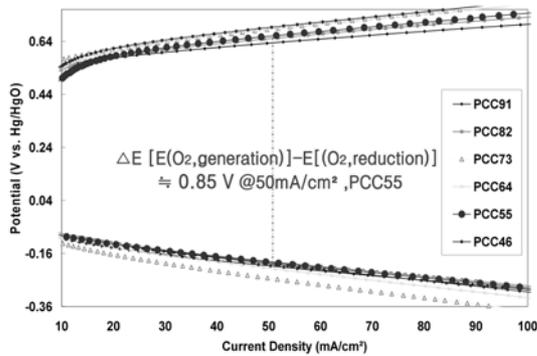


Fig. 14. Anodic and cathodic polarization curve of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  cathode. ( $x = 0.1\sim 0.6$ )

Table 2. Arrangement of charge-discharge IR drop value

	$\Delta V$ (V vs. Hg/HgO)		
	10 mA/cm <sup>2</sup>	50 mA/cm <sup>2</sup>	100 mA/cm <sup>2</sup>
PSC91	0.689	0.909	1.112
PSC82	0.566	0.809	0.981
PSC73	0.649	0.872	1.052
PSC64	0.663	0.907	1.121
PSC55	0.612	0.843	1.032
PSC46	0.642	0.869	1.055
PSC37	0.668	0.874	1.036
PCC91	0.651	0.839	1.000
PCC82	0.619	0.839	1.012
PCC73	0.692	0.938	1.158
PCC64	0.638	0.900	1.106
PCC55	0.593	0.852	1.035
PCC46	0.641	0.890	1.095
PCC37	0.689	0.901	1.089

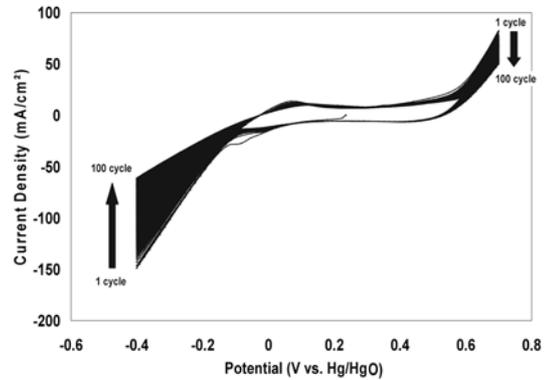


Fig. 15. Cyclic voltammogram of PSC82 cathode.

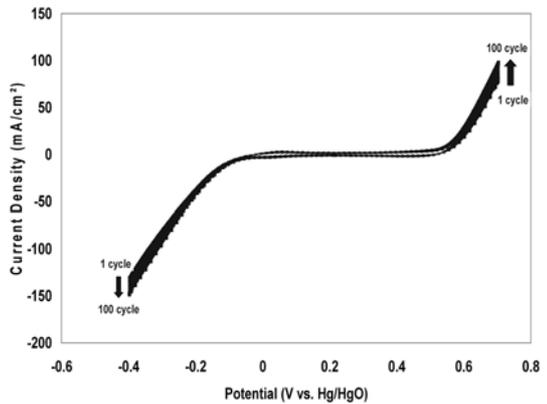


Fig. 16. Cyclic voltammogram of PSC91 cathode.

### 3.3. 순환전압전류 특성

CV(Cyclic Voltammetry)는 이차전지의 충·방전에 있어 전극의 내구성을 나타낸다. 전위구간은  $-0.4\text{V}\sim +0.7\text{V}$  (vs. Hg/HgO)의 전압구간에서  $5\text{mV/s}$ 주사속도로 100 cycle의 특성을 측정하였다.

Fig. 16, 18에서의 PSC91, PCC91의 촉매조성을 갖는 전극은 매우 안정한 사이클 특성을 보인 반면, Sr, Ca의 치환별로 가장 우수한 성능을 나타내었던, Fig. 15, 17의 PSC82, PSC55의 촉매조성을 사용한 전극은 사이클이 증가 할수록 산화반응의 전류밀도와 환원방향의 전류밀도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 치환한 두 경우 모두 환원 반응의 전류밀도가 사이클이 증가함에 따라 매우 커지는 현상을 보였고,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 치환량이 적을수록 순환전압전류 특성이 다른 조성에 비해 안정한 것을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 구연산법을 이용하여  $\text{Pr}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{CoO}_3$

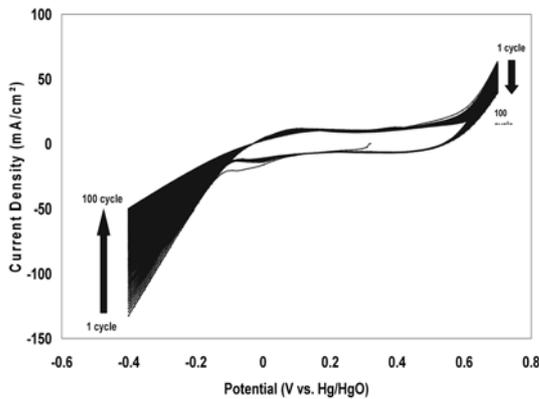


Fig. 17. Cyclic voltammogram of PSC55 cathode.

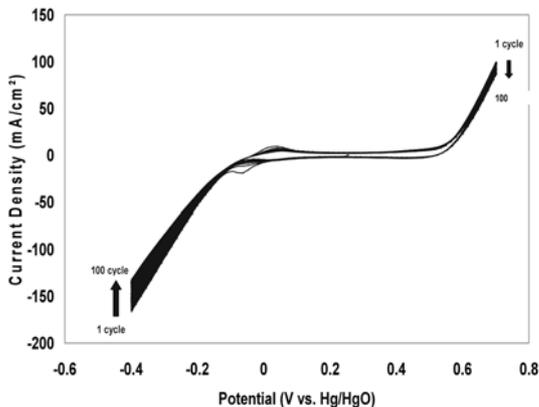


Fig. 18. Cyclic voltammogram of PSC91 cathode.

분말을 합성하고 각 분말들의 물성을 측정하고, 이를 이용하여 아연공기이차전지가 충·방전 될 때의 cathode 촉매의 조성에 따른 산화·환원분극 특성과 순환전압전류 등의 전기화학적 특성을 측정한 결과, 전류밀도가  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 산소환원반응, 산소발생반응의 종합성능인 충·방전 시의 IR drop은  $\text{Sr}^{2+}$ 이온이 치환된  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1\sim 0.6$ ) 촉매적용에서는  $\text{Sr}^{2+}$ 이온을 20% 치환한 PCS82 조성의 촉매를 사용하였을 때  $0.566\text{ V}$  (vs. Hg/HgO)의 가장 우수한 결과를 얻었고,  $\text{Ca}^{2+}$ 이온이 치환된  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1\sim 0.6$ ) 촉매적용에서는  $\text{Ca}^{2+}$ 이온을 50% 치환한 PSC55 조성의 촉매를 사용하였을 때  $0.594\text{ V}$  (vs. Hg/HgO)의 우수한 충·방전 성능을 나타냄을 알 수 있었다. 평균적으로 문헌의  $\text{LSC}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3)^1$ ,  $\text{LCC}(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3)^2$  촉매 성능보다 IR drop이 상당히 감소하여 우수한 성능을 얻을 수 있었다. 순환전압전류 특성 결과는 특히, 환원반응의 전류밀

도가 사이클이 증가함에 따라 커지는 현상을 보였다. PSC91, PCC91 조성이 다른 조성에 비해 안정한 결과를 보였고, Sr, Ca이온의 치환량이 커질수록 이차전지로서의 수명을 짐작할 수 있는 순환전압전류 특성이 다소 불안정한 결과를 나타내었다.

## 참고문헌

1. S. W. Eom and Y. K. Sun. "Synthesis electrochemical evaluation of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  cathode material for zinc air secondary batteries application", J. Korean institute of electrical and electronic material engineers, **21**, 447 (2008).
2. S. W. Eom, S. Y. Ahn, I. J. Kim, Y. K. Sun, and H. S. Kim, "Electrochemical evaluation of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  cathode material for zinc air batteries application", Springer Science, J. Electroceram, (2008).
3. X. Wang, P. J. Sebastian, M. A. Smit, H. Yang, and S. A. Gamboa, "Studies on the oxygen reduction catalyst for zinc-air battery electrode", J. Power Sources, **124**, 278-284 (2003).
4. R. Ran, X. Wu, C. Quan, and D. Weng, "Effect of strontium and cerium doping on the structural and catalytic properties of  $\text{PrMnO}_3$  oxides", Solid State Ionics, **176**, 965-971 (2005).
5. T. L. Wen, H. Tu, Z. Xu, and O. Yamamoto, "A study of  $(\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm})_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cathode materials for solid oxide fuel cell", Solid State Ionics, **121**, 25-30 (1999).
6. C. Rossignol, T. M. Ralph, J. M. Bae, and J. T. Vaughan, " $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}$ ) as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", Solid State Ionics, Science Direct, **175**, 59-61 (2004).
7. G. C. Kostoglouidis, N. Vasilakos, and C. Fitikos, "Crystal structure, thermal and electrical properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$ ) perovskite oxides", Solid State Ionics, **106**, 207-218 (1998).
8. S. W. Eom, S. Y. Ahn, C. W. Lee, Y. K. Sun, and M. S. Yun, "Preparation and Electrochemical Evaluation of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Cathode Material for Zinc Air Secondary Batteries Application", Solid State Phenomena, **124-126**, 1055-1058 (2007).
9. S. W. Eom, S. Y. Ahn, C. W. Lee, Y. K. Sun, and M. S. Yun, "Preparation and electrochemical evaluation of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cathode", Solid State Phenomena, **124-126**, 1055 (2007).
10. H. D. Moon and H. I. Lee. "A study on the catalytic characteristics of oxygen reduction in an alkaline fuel cell", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, **7**, 543-553 (1996).
11. P. Lessing, "Mixed-Cation Powders via Polymeric Precursors", Am. Ceram. Bull, **68**, 1002-1007 (1989).
12. L. Jorissen, "Bifunctional oxygen/air electrodes", J. power sources, **155**, 23 (2006).
13. HANDELMAN, and Joseph, "Zinc/air cell", PCT WO 01/56098, (2001).