

## Perovskite( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ ) 전극을 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원에 관한 연구

박정훈 · 이승익 · 위정호 · 임준혁\* · 이제근\*\* · 전해수†

고려대학교 공과대학 화학공학과  
\*부경대학교 공과대학 화학공학과, \*\*환경공학과  
(1998년 4월 2일 접수, 1998년 7월 24일 채택)

## A Study on Electrochemical Reduction of $\text{CO}_2$ by using the Perovskite Electrode

Jung-Hoon Park, Shung-Ik Lee, Jung-Ho Wee, Jun-Heok Lim\*,  
Jea-Keun Lee\*\* and Hai-Soo Chun†

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea  
\*Department of Chemical Engineering, \*\*Department of Environmental Engineering,  
Pukyong University, Pusan 608-707, Korea  
(Received 2 April 1998; accepted 24 July 1998)

### 요 약

전기전도도가 높고 산화환원력이 우수한 Cu계 perovskite( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ ) 전극을 이용하여 이산화탄소의 전기화학적 환원반응 특성을 연구하였다. 이산화탄소를 KOH 전해액에 용해하여 전기화학적 환원반응(전위 범위:  $-2.0 \sim -3.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ )을 수행한 결과, 알코올(메탄올, 에탄올, 그리고 프로판올)과 아세트알데히드 등이 얻어졌다. 생성물의 전체 효율은 인가전압  $-2.0 \text{ V}$ 에서 최적이었으며, 메탄올을 제외한 생성물의 효율은 반응온도에 반비례하였다. 반응온도에 따른 생성물의 효율은  $5^\circ\text{C}$ 에서 아세트알데히드와 에탄올,  $10^\circ\text{C}$ 에서는 프로판올, 그리고  $30^\circ\text{C}$ 에서는 메탄올이 최대값을 보였다. 또한 효율에 근거한 이산화탄소 환원 메커니즘에 따르면 에탄올과 아세트알데히드는 중간체 역할을 하는 것으로 판단되었다.

**Abstract**—By using the electrode made of Cu based perovskite which has high conductivity and excellent redox power, the characteristics of electrochemical reduction of carbondioxide were studied. After carbondioxide is dissolved in the KOH electrolyte and carried out electrochemical reduction at the negative potential (range:  $-2.0 \sim -3.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ), alcohols(methanol, ethanol, and propanol) and acetaldehyde are produced. The total efficiency of products is optimum at  $-2.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  and with the exception of methanol, the efficiency of products is inversely proportional to the reaction temperature. The optimum reaction temperatures at which the highest efficiency could be got for individual products are  $5^\circ\text{C}$  for acetaldehyde and ethanol,  $10^\circ\text{C}$  for propanol and  $30^\circ\text{C}$  for methanol. And according to the tentative mechanism for the reduction of carbondioxide on the basis of these experimental efficiencies of products, ethanol and acetaldehyde were intermediates in this electrochemical reaction.

Key words : Perovskite Electrode, Carbondioxide Reduction, Potential Alcohols

### 1. 서 론

대기 중의 이산화탄소 양은 공산품 및 화력 발전 등의 증가에 비례하여 늘어나고 있고, 이에 따라 국지적인 온실효과나 지구 온난화 등의 환경문제가 심각하게 대두되고 있다[1, 2]. CFC, 메탄, 산화질소 등과 비교할 때 온실 가스로 가장 큰 비중을 차지하는 이산화탄소는 주로 석탄, 석유, 천연가스 등 화석연료의 연소로부터 생성된다.

이산화탄소는 지구로부터 재방출되는 복사선의 열을 흡수함으로써 지구온난화 문제를 일으키는데 Mauna Loa 관측소에서 Keeling이 측정한  $\text{CO}_2$  자료를 보면 1958년의 315 ppmv(part per million by volume)의 이산화탄소가 1988년에는 350 ppmv로 연간 0.4%씩 증가되고 있음을 알 수 있다[3]. Mauna Loa 관측소의 1996년 5월 분석치가 363.82 ppmv를 나타내고 있듯이 대기 중의 이산화탄소의 농도는 여전히 증가하는 추세이고 이에 대한 대책이 시급한 실정이다. 더구나 최근에는 이산화탄소의 제거 방법과 자원화 기술의 개발에 일부 성공한 선진국이 이산화탄소의 배출이 많은 개발도상국에 강력한 환경규제 및 배출

†E-mail : hschun@kucn.korea.ac.kr

량에 따른 환경세 부과를 요구함에 따라 앞으로 GR(Green Round)에 대응하기 위한 환경 기술 개발은 필수적인 과제이다.

발생하는 이산화탄소를 제거하거나 분리 폐기하는 방법은 또 다른 문제점을 유발시키므로 재생하여 자원화하는 방법이 적극 검토되어져서, 고온에서 촉매를 사용한 접촉 환원법 등이 개발되어졌고, 최근에는 전기화학적 방법으로 이산화탄소를 환원하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4-6]. 전기화학적 방법에 의한 이산화탄소의 재생법은 이산화탄소의 환원에 필요한 에너지를 촉매전극을 통해 제공하여 전해질 용액상에서 전기화학적 반응으로 이산화탄소가 메탄이나 알코올류 등의 이용 가능한 형태로 전환되도록 하는 것인데, 전극의 선택에 따라 생성물의 조절이 가능하고, 심야 전력이나 공장의 부생 전력을 이용할 수 있는 장점이 있다. 또한 전기화학적 환원 방법은 전극의 성질개선과 촉매활성 향상에 따라 생성물의 선택도를 조절하고, 생성물의 효율을 높일 수 있는 장점이 있다[1].

그 동안의 연구 동향에서 이산화탄소 환원반응의 연구대상이 되던 전극 재료는 Cu, Ag, Pt, Au, Sn, Co, Ni, Rh 등의 금속이며 위의 금속들을 합금해서 사용하기도 한다. 그 중에서도 가장 좋은 성능을 나타내고 있는 물질은 구리전극이다. 구리전극의 주요 생성물은 메탄이며, 반응은 상온이하의 비교적 저온에서 높은 효율을 나타내고 있다[7-16]. 특히 구리는 이산화탄소 및 일산화탄소에 대한 흡착력이 우수하여 접촉환원법에서도 촉매로 사용되어 좋은 결과를 보이고 있다. 한편 금속촉매에 상응하는 촉매능을 가지면서도 넓은 비표면적을 가질 수 있고 특히 산화/환원력이 좋은 금속산화물이나 복합산화물을 촉매로 사용하고자 하는 시도가 이루어져 연료전지[17]와  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  환원[18-21]에 이미 이 기술을 응용하여 그 성능을 검토한 바 있다. 금속산화물전극은  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등이 발표되고 있으며 [22], 최근에 들어서는 전도성이 좋은 La계열의 perovskite 형 산화물에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. 특히 구리를 함유한 perovskite 화합물을 전극재질로 선택할 경우 알코올에 대한 선택성이 높다는 결과가 밝혀져 있다[23]. 이런 관점에서 이산화탄소의 환원 촉매로 전도성 산화물의 혼합물을 전극으로 사용하거나 여러 금속을 이용한 perovskite형 촉매를 이용한 방법이 도입되고 있다[22, 23].

본 연구에서는  $\text{ABO}_3$  구조를 가진 perovskite의 A 원소를 2가의 금속으로 치환하여, 산소 결핍에 의한 높은 산화/환원력을 갖게 하고자 구연산(citric acid)을 이용한 졸-겔법으로  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$  형태의 perovskite 미세분말을 제조하였다[24, 25]. 이 촉매를 평판전극으로 만들어 KOH 전해액내에 용해된  $\text{CO}_2$ 의 전기 환원 실험을 수행하였다. 즉 전기화학적 전해환원법 연구의 일환으로 Cu based perovskite를 촉매전극으로 선택하여, 촉매의 합성방법, 반응특성 및 환원 조건에 대한 기초 실험을 수행하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1. 전극의 제조

2-1-1. 구연산 졸-겔법에 의한 Perovskite( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ )촉매 분말 제조

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich사, 순도 99.99%),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich사 99% 이상),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (삼전순약, 99% 이상)를 각 몰 조성비로 La: Sr: Cu = 0.8:0.2:1이 되도록 취한 후 각 금속의 질산염을 증류수에 녹였다. 금속이온 총 몰수와 같은 몰수의 구연산(Aldrich사 99.5% 이상) 수용액을 만든 다음, 각각의 수용액을 혼합한 후 잘 교반하며, 혼합 용액의 pH를 암모니아수(약리화학공업사,  $\text{NH}_3$  28% 이상)로 조절하였다. 암모니아수의 양은 졸-겔법으로 물질을 제조할 때, 가수분해 속도나 축합속도, 그리고 축합된 생성물의 구조에 영향을 미칠 수 있다. 즉 Livage 등의 partial charge model에서 용액의 상태가 산성인

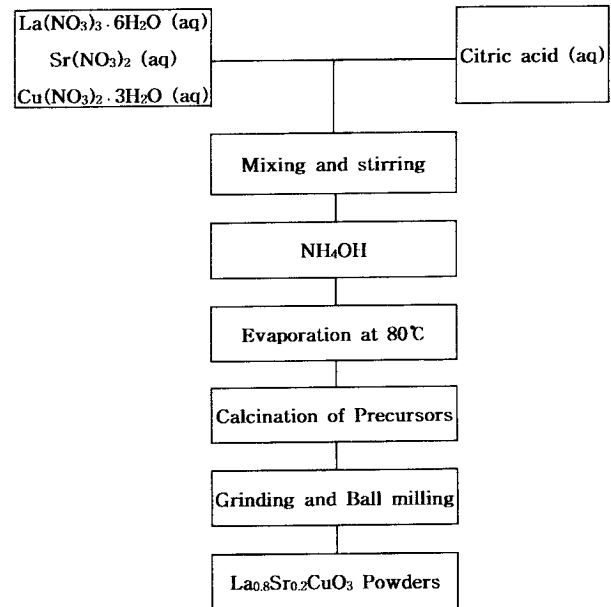


Fig. 1. Preparation process of perovskite type oxide.

가 염기성인가에 따라 그 반응과정이 다르다는 것을 알 수 있다[24]. 따라서 혼합용액의 pH를 2-12범위에서 암모니아로 조절하여 촉매 구조에 pH가 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. pH가 다른 일련의 시료들을 증발용기(evaporator)에 넣고 65 °C에서 반응을 진행시킨 후 80 °C에서 3-4 시간 동안 물을 제거시켜 미세 분말의 전구체(precursor)를 얻었다. 이렇게 얻어진 전구체를 400 °C에서 먼저 30분 소성(calcination)시킨 후 500 °C에서 12시간, 800 °C에서 12시간 소성시켰다. 공기 분위기로 승온을 하였으며, 승온은 400 °C까지는 1 °C/min이었고 800 °C까지는 0.5 °C/min이었다. 이상의 합성 과정을 Fig. 1에 도시하였다. 얻어진 분말의 결정 구조는 X선 회절 실험(RIGAKU사, Geigerflex DMAX-II)을 통해 확인하였다.

### 2-1-2. 평판형 Perovskite 전극 성형

실제 기-액-고 3상 반응에 이용되는 다공성 전극(PTFE bonded carbon-perovskite electrode)을 제작하는 방법으로는 기공구조나 기공도, 두께 조절 면에서 유리한 tape casting(doctor-blading)법이 일반적으로 많이 사용되고 있다. 그러나 본 연구의 경우 전극재료의 기초적인 특성을 연구하기에 편리하도록 가능한 한 기공이 적은 평판형 전극을 택하고자 성형압축 정도를 6,000 psi로 높였다. 그리고 성형전극의 소성은 800 °C에서 10시간 유지하여 만들었고 이 전극의 기공정도는 SEM(Hitachi사, S-4200)과 porosimeter(Micromeritics사, AutoPore II9215)로 확인하였다.

### 2-2. 평판전극 특성실험

본 연구에서는 이산화탄소의 전기화학적 액상 환원반응에 영향을 주는 인자로 온도에 대한 영향을 알아보기로 온도별 순환 전류-전압 응답특성에 대해 실험하였다. 또한 같은 전극, 같은 조건(온도, 전해질 농도, 특히 pH 등)이라도 가해지는 전압에 따라 생성되는 생성물이 다르게 되므로, 생성물의 선택도를 높이고, 원하는 물질에 대한 수율이 높은 적정 전압을 찾고자 단계별 전압에서 전해를 수행한 후 액상내 생성물을 분석하였다. Perovskite 촉매전극에서  $\text{CO}_2$  환원 특성을 보기 위한 전해 장치는 Fig. 2와 같다. 전해조는 내경 5 cm, 깊이 7 cm의 원형 이중 유리 항온조로 실리콘마개를 사용하여 밀폐하여 3전극과 이산화탄소 공급구, 시료채취구 등을 위치시키고, 냉각용 순환기를 이용하여 전해액을 주어진 온도로 일정하게 유지시켰

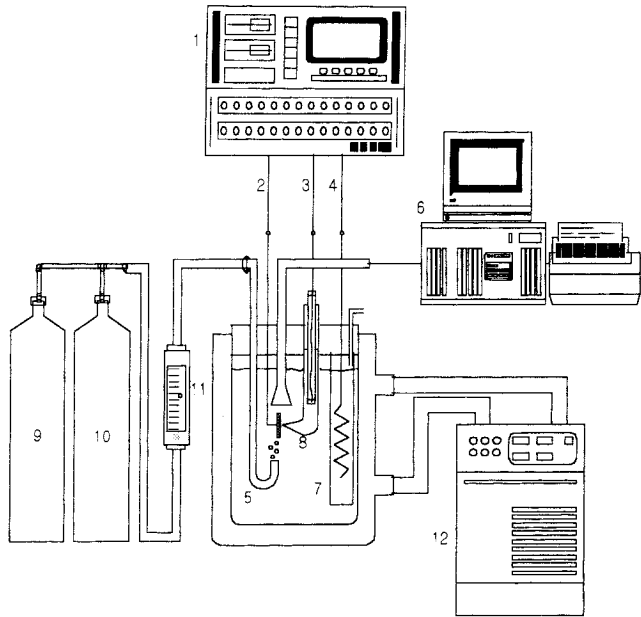


Fig. 2. The apparatus of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction.

- |                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| 1. Potentiostat        | 7. Membrane              |
| 2. Working electrode   | 8. Luggin capillary      |
| 3. Reference electrode | 9. Nitrogen              |
| 4. Counter electrode   | 10. Carbon dioxide       |
| 5. Gas sparge          | 11. Mass flow controller |
| 6. Gas chromatography  | 12. Circulator           |

다. 기준전극으로는 Ag/AgCl을 사용하였고, 상대전극으로는 백금선을 사용하였다. 작업전극은 위의 방법으로 만든 perovskite 평판전극(원판형, 직경 1 cm)의 뒷면을 코팅하여 한면만 반응케 하여 사용하였다. 작업전극 표면에 Luggin capillary의 기준전극을 위치시켜 이 전위차를 이용하였다. 상대전극에서 발생하는 산소의 유입으로 환원생성물의 재산화 및 산소환원 반응을 방지하기 위하여 이온교환수지(Nafion Nx90209)를 이용하여 상대전극을 감싸주어 산소를 제거하였다. 전해질로는 0.5 M KOH를 사용하였고, 이산화탄소의 용해도와 밀접한 관계가 있는 온도의 영향을 조사하기 위하여 온도를 변화(5, 10, 20, 30 °C)시키면서 실험하였다. 전해실험은 이산화탄소 기체를 전해질 80 ml가 들어있는 전해조에서 1시간 동안 포화시킨 후, CO<sub>2</sub>를 40 ml/min으로 유리필터를 부착한 U자형의 관을 통하여 공급하면서 수행하였다. 주로 전해액내 생성물은 FID가 부착된 G.C로 분석하였는데 이때 column은 Porapak Q를 사용하였다. Cyclic voltammetry와 정전압 분극실험은 EG&G 정전위장치(PARC 362 model)를 이용하여 수행하였다. 그리고 다공성 전극으로 전해실험을 수행하여 분석한 기상 및 액상 생성물의 결과는 차기 논문에 발표할 계획이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 전극재료 합성

##### 3-1-1. Perovskite형 산화물 촉매의 특성

자연상태에서 얻어지는 산화물 CaTiO<sub>3</sub>와 같은 구조를 가지는 ABO<sub>3</sub> 조성을 perovskite형 산화물이라 하며 전기적 및 자기적 물성이 좋은 것으로 잘 알려져 있다. Perovskite형 구조를 갖는 화합물은 다양한 형태로 합성해 내기 쉽고, 화합물끼리의 복합화도 잘 되기 때문에 해당 용도에 적합한 것을 얻을 수 있다[26].

ABO<sub>3</sub>조성의 perovskite형 산화물에서 A, B 및 O의 이온반경들을

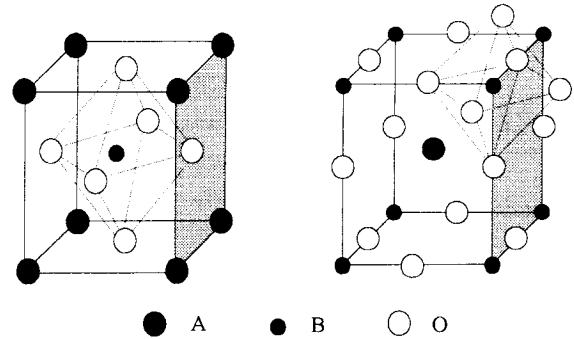


Fig. 3. Ideal perovskite structure.

(a) on based transition metal(B), (b) on based alkaline earth meal(A).

각각  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$ 로 지정할 때, 이상적인 정입방계(cubic system)일 때는 Goldschmidt tolerance factor(S)가 1이라야 한다[27].

$$S = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Goldschmidt tolerance factor(S)는 perovskite형 구조를 이룰 수 있는 지표로서 위의 식과 같이 나타낼 수 있고  $0.9 < S < 1.0$ 의 범위에서 정입방계가 나타나기 적당하며,  $r_A$ ,  $r_B$ 가 각각 0.09, 0.051 nm보다 크다면  $0.75 < S < 1.0$ 의 범위에서도 정입방계가 나타난다. 만약 값 S가 위의 범위에서 벗어나게 되면 육방정계(hexagonal system), 마름모계(rhombohedral system), 사방정계(orthorhombic system), 그리고 정방정계(tetragonal)로 변형된다. 이상적인 perovskite형 산화물의 구조는 Fig. 3에 나타내었다.

일반적으로 A와 B이온의 산화수의 합이 6이면 perovskite형 구조를 형성할 수 있으며, A 또는 B의 일부가 다른 이온 A'나 B'로 치환되어도 perovskite형 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 결손)로 또는 산소의 수가 3보다 작은 상태(격자산소 결손)로 perovskite형 구조를 유지하기도 한다. 이상적인 perovskite형 산화물의 결정구조는 정육면체를 이루지만 tolerance factor값과 치환되는 금속에 따라 정입방계의 일부가 찌그러져 마름모계나 사방정계 등이 되며 전기전도성 및 촉매성능을 증가시키기도 한다[28, 29].

본 연구에서는 ABO<sub>3</sub>구조를 가진 perovskite의 산화물의 A원소를 2가의 금속으로 치환한 경우, 산소결손에 의해 산화/환원력이 매우 증가하여 이산화탄소의 환원반응에 유리하므로 3가의 La대신 산화수 2가인 Sr을 일부 치환하여 전기 전도도를 높이려고 하였다. 이를 위해 우선 전극 촉매재질로서 구리계 perovskite형 산화물(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CuO<sub>3</sub>)의 제조가 가능한지를 위의 조건으로 먼저 확인하였다. 란타넘의 이온반경( $r_{La^{3+}}$ )은 0.1032 nm, 스트론튬의 이온반경( $r_{Sr^{2+}}$ )은 0.118 nm, 구리의 이온반경( $r_{Cu^{2+}}$ )은 0.073 nm, 산소의 이온반경( $r_{O^{2-}}$ )은 0.140 nm이면, tolerance factor(S)값은  $\{r_{La^{3+}}, r_{Cu^{2+}}, r_{O^{2-}}\}$ 의 경우 0.8073이며,  $\{r_{Sr^{2+}}, r_{Cu^{2+}}, r_{O^{2-}}\}$ 의 경우 0.8565이다. 따라서 tolerance factor(S)의 값이  $0.75 < S < 1$  사이이므로 추가적인 조건 즉 이온반경을 비교하여야 한다. 각 해당 성분의 이온 반경은 다음조건,  $r_{La^{3+}} > 0.09$  nm,  $r_{Sr^{2+}} > 0.09$  nm 그리고  $r_{Cu^{2+}} > 0.051$  nm를 만족하므로 perovskite형 산화물에 적합함을 알 수 있었다. 하지만 실험을 통한 XRD 결과는 정입방계에서 벗어나는 2θ값이 존재함을 보여주고 있다. 이는 위에서 구한 S값이 비교적 1에서 많이 벗어나고, ABO<sub>3</sub>의 A 위치가 한 원소가 아닌, 원자가 3가(La)와 2가(Sr)의 두 원소로 구성되어져서 그 구조가 비틀려서 생긴 것으로 판단된다.

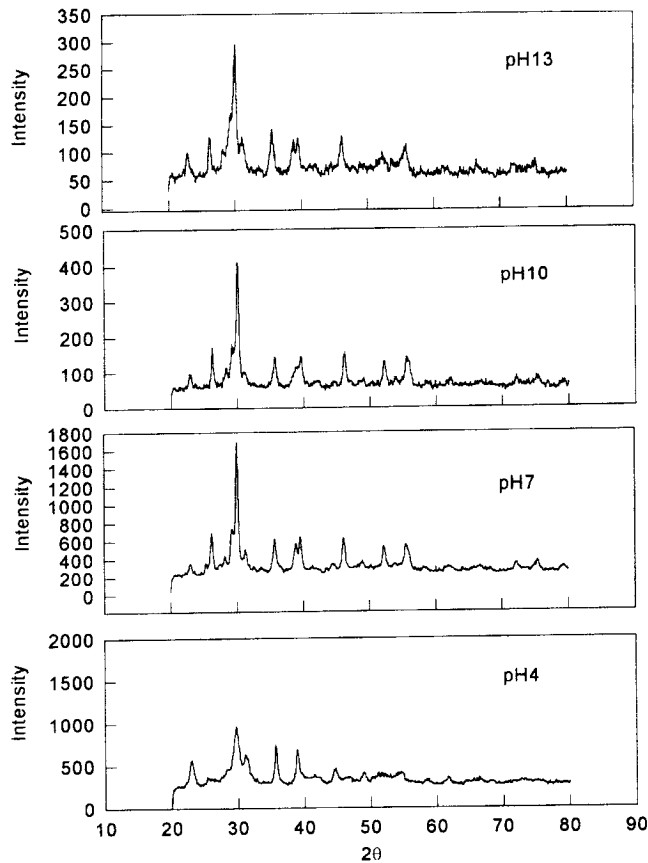


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$  prepared at different pH and calcined at  $450^\circ\text{C}$ .

### 3-1-2. Perovskite( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ )형 촉매 및 제조 전극의 물성

Fig. 4는 졸-겔법으로 촉매 제조시 혼합용액의 pH를 변화시켜서 얻은 전구체를  $450^\circ\text{C}$ 에서 소성(calcination)시켰을 때의 XRD 형태를 보여주고 있다. XRD 분석 결과, pH 4의 경우를 제외하고는 어느 정도의 결정을 보이나 낮은 온도에서 소성한 때문인지 입방정계 perovskite 측정피크는 보이지 않았다. 반면에 전구체의 소성 온도를  $800^\circ\text{C}$ 로 높여서 얻은 촉매의 XRD는 그  $2\theta$ 값이 pH와 상관없이 일정하였고, JCPDS의 분말 데이터 검색 결과  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 임을 확인할 수 있었다. Fig. 5는 각 pH에 따른 전구체를  $800^\circ\text{C}$ 에서 소성 후 얻은 촉매의 X선 회절 분석 결과이다. 이 경우 격자는 이상적인 perovskite 구조인 정입방계에서 벗어나 상방정계로 전이하는데, 이는 위에서 설명한 대로 tolerance factor값이 1에서 비교적 큰 차이를 보이는 것으로 설명될 수 있다. 또한 이 피크는 Takayoshi Yoshimura 등[30]의 산소 분압을 변화시키면서 얻은  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 XRD 형태와 동일한  $2\theta$ 값을 가짐을 알 수 있다. 따라서 정입방계에 대한 이런 XRD의 차이는 피상적으로는 tolerance factor의 차이에 기인한 것이고, 그 원인을 본질적으로 살펴보면, 구리 이온의 Jahn-Teller 효과에 기인한 정방정계 비틀림(tetragonal distortion)때문이라고 생각할 수 있다[30].

첨가한 암모니아는 pH를 7로 맞춰주는 역할[31]이외에도 구연산과 착화합물을 이루고 있는 금속이온들과 미세한 공침전물을 형성하여 전구체를 만드는 것을 알 수 있었다. 이러한 방법을 통하여 기존의 고온 소성법에 비하여 더 미세한 전구체(약  $0.5\mu\text{m}$ )를 얻을 수 있었다. 이 분말을 사용하여 평판표면에서만 전극반응이 일어나도록 가압성형 결과 2만배 SEM에서는(Fig. 6) 약간의 기공이 보이지

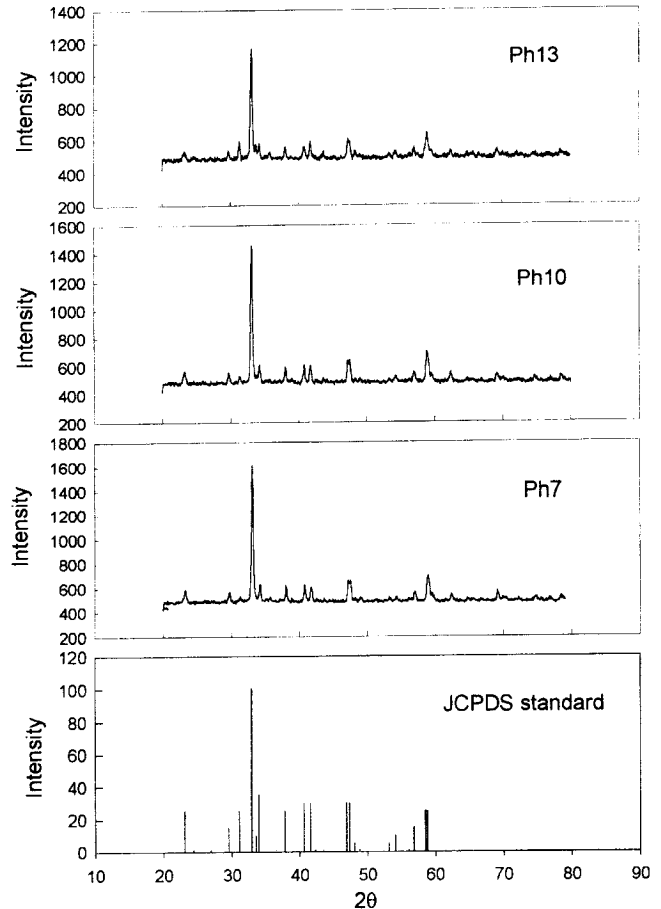


Fig. 5. Comparison of XRD patterns between  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$  prepared at different pH and calcined at  $800^\circ\text{C}$  and  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$  standard of JCPDS.

만, porosimeter에 의한 기공도가 2.45%로 아주 적어 평면 전극으로 간주하여 전류밀도를 계산하였다.

### 3-2. 액상에서 이산화탄소의 전기화학적 환원반응

#### 3-2-1. 액상 생성물의 Faraday 효율

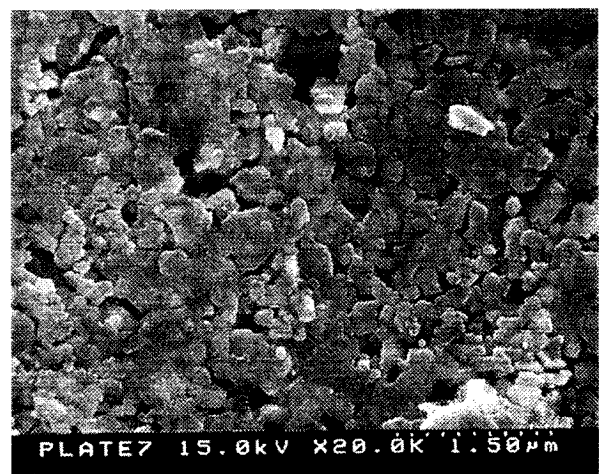


Fig. 6. SEM image of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$  plate electrode.

Cold pressing : 6,000 psi(30 min), Calcination :  $800^\circ\text{C}$ (10 hr).

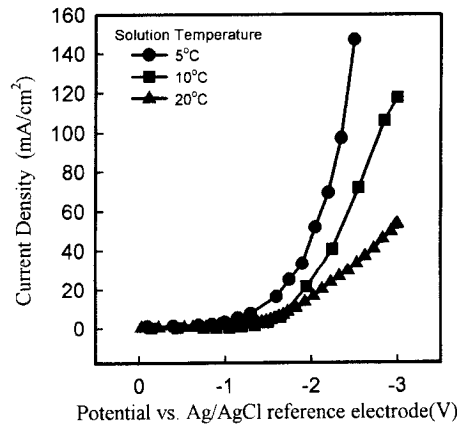


Fig. 7. Current-Voltage curves of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$  electrode. Electrolyte: 0.5 M KOH, Scan rate: 10 mV/sec.

Perovskite 평판전극에 대한 이산화탄소의 온도에 따른 순환전류-전압법 응답특성으로 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 전류밀도가 온도감소에 비례하는 거동을 보이는 결과를 얻었다.  $\text{CO}_2$ 는 저온에서 더 많은 양이 포화되는 관계로 이러한 현상은  $\text{CO}_2$  용해량에 전류밀도가 비례하는 것에 해당된다. 이산화탄소가 없는 전해액에서 수소분해 반응만 일어날 때에는 온도가 증가할수록 전류가 증가하는 것을 감안할 때, 이산화탄소의 환원반응이 매우 활발함을 알 수 있다. 또한 고순도 이산화탄소와 질소로 각각 전해질을 포화시킨 후 일정 전압 인가 실험에 대해 생성물을 분석한 결과, 질소의 경우엔 어떤 탄화수소나 알코올도 검출되지 않았다. 따라서 전기화학적 환원반응을 통한 탄화수소와 알코올의 생성에 대한 원료가 단지 이산화탄소임을 확인할 수 있었다.

초기에 생성물의 성분별 효율은 이산화탄소와 물로부터 각 액상 생성물 1몰의 생성에 필요한 전자수에 근거하여 계산할 수 있다. 각 액상 생성물 1몰 생성에 필요한 전자수를 보면 메탄올의 경우 6, 에탄올의 경우 12, 프로판올의 경우 18, 아세트알데히드의 경우 10이고 이에 대한 전기화학적 환원반응식은 Table 1에 나타내었다. 이하의 전기화학적 환원 효율은 전기화학반응에서 생성물들은 공급된 전하에 비례한다는 Faraday's law에 근거하여 공급된 전하량과 생성에 필요한 전하량의 비로 나타낸 Faraday 효율이다.

Table 1. Electrochemical reduction of carbon dioxide[1]

Reactants	Products	Reaction phase
$\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^-$	Liquid
$2\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{CHO} + 10\text{OH}^-$	Liquid
$2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{OH}^-$	Liquid
$3\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 18\text{e}^-$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 18\text{OH}^-$	Liquid

Faradaic efficiency[%]

$$= \frac{\text{특정 생성물을 얻기 위한 전하량}}{\text{반응을 일으키기 위해 공급한 총 전하량}} \times 100$$

이산화탄소를 포화시킨 후 회분식 환원반응 결과 기상에서 수소와 일산화탄소 및 메탄이 검출되었으나, 이산화탄소를 계속 공급하여 반응시킬 때 가스포집구에 미반응 이산화탄소가 유입되기 때문에 본 실험에서는 기상분석을 제외하였다. 따라서 생성물의 총괄 효율은 액상생성물만 계산되어 약 25%이하의 값으로 나타났고, 기상생성물을 고려할 경우, 더 높은 값을 기대할 수 있을 것이다. 이런 저효율은 평판전극 실험이었기 때문에 촉매 활성점과 비표면적의 감소도 그 원인이라고 생각된다. 하지만 동일 촉매로 만든 다공성 전극에 대해 본 연구실에서 수행한 회분식 실험에서는 80% 정도의 총괄효율(30%의 기상 생성물 효율)이 얻어졌던 점에서 기상생성물이 고려된다면 총괄 효율이 증가될 것으로 기대할 수 있다[32].

Cu전극의 경우 다양한 기상생성물이 얻어진 반면 perovskite전극의 경우는 기상 생성물보다 주로 액상 생성물이 얻어짐을 알 수 있고, Table 2[23, 25, 33]에 여러 논문에서 수록된 구리와 perovskite 전극에 대한 생성물 분포 및 Faraday 효율을 비교하였다. 따라서 이산화탄소의 전기화학적 환원반응에 perovskite전극을 이용하기 위해서는 Table 1의 여러 액상 생성물의 반응식에서 필요한 수소량 이외의 과다한 수소발생을 억제해서 액상 생성물의 효율을 높이는 방향으로 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 또한 평판전극이 아닌 기체 확산전극을 사용하면, 전극의 비표면적의 증가로 겉보기 면적당 환원 효율이 크게 증가시킬 수 있고, 반응물의 순환 또는 다중반응기의 설치 등을 통해서 고효율의 이산화탄소 회수를 기대할 수 있을 것이다.

### 3-2-2. 이산화탄소의 전기 환원반응

Fig. 8의 전압에 따른 액상 생성물의 종류별 분포를 온도에 대하여 나타내었다. 아세트알데히드, 에탄올, 프로판올 등이 주된 생성물로

Table 2. Faradaic efficiencies of various products from the electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  on a Cu and perovskite electrode

Cat.	Electrolyte	Conc. /mol dm <sup>-3</sup>	PH	T/°C	C.D./mA cm <sup>-2</sup>	E/V	Faradaic efficiency(%)								
							CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	EtOH	n-PrOH	CO	HCOO <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	Total
Cu	KHCO <sub>3</sub> (s)[25]	0.1	6.8	19	5	NHE.-1.41	29.4	30.1	nd	6.9	3.0	2.0	9.7	10.9	92.0
(pt)	KHCO <sub>3</sub> (ns)[33]	0.1	-	25	163	Ag/AgCl-1.57	tr	0.01	tr	nd	nd	nd	nd	98.7	98.7
	KCl[25]	0.1	5.9	19	5	NHE.-1.44	11.5	47.8	nd	21.9	3.6	2.5	6.6	5.9	99.8
		0.5		19	5	NHE.-1.39	14.5	38.2	nd	nd	nd	3.0	17.9	12.5	86.1
	KClO <sub>4</sub> [25]	0.1	5.9	19	5	NHE.-1.40	10.2	48.1	nd	15.5	4.2	2.4	8.9	6.7	96.0
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [25]	0.1	5.8	19	5	NHE.-1.40	12.3	46.0	nd	18.2	4.0	2.1	8.1	8.7	99.4
		0.1	6.5	19	5	NHE.-1.23	17.0	1.8	nd	0.7	tr	1.3	5.3	72.4	98.5
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> [25]	0.5	7.0	19	5	NHE.-1.17	6.6	1.0	nd	0.6	0.0	1.0	4.2	83.3	96.7
La <sub>1.8</sub>	LiOH	1	-	25	180	SCE.-2.6	nd	nd	nd	0	0	nd	nd	nd	0
Sr <sub>0.2</sub>	NaOH <sup>c</sup>	1	-	25	180	SCE.-2.6	nd	nd	nd	5.3	1.0	nd	nd	nd	6.3
CuO <sub>4</sub>	KOH <sup>c</sup>	1	-	25	180	SCE.-2.6	nd	nd	nd	6.9	1.7	nd	nd	nd	8.6
	(gd)	0.5	-	25	180	SCE.-2.6	nd	nd	nd	30.7	10	nd	nd	nd	40.7
[23]	RbOH <sup>c</sup>	1	-	25	180	SCE.-2.6	nd	nd	nd	1.7	0.75	nd	nd	nd	2.45
	CsOH <sup>c</sup>	1	-	25	180	SCE.-2.6	nd	nd	nd	3.3	1.6	nd	nd	nd	4.9

s: stirring electrolyte, ns: without stirring electrolyte, tr: trace, nd: no data, pt: plate electrode, gd: gas diffusion electrode, Cat.: catalyst, C.D.: current density

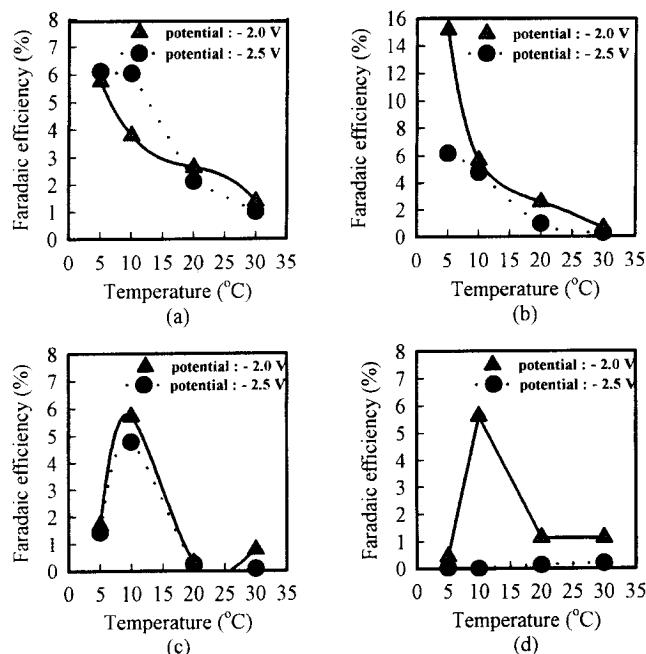


Fig. 8. Faradaic formation efficiencies of (a) Acetaldehyde, (b) Ethanol, (c) iso-Propanol, and (d) n-Propanol at different temperature.

Electrolyte : 0.5 M KOH, Reference electrode : Ag/AgCl.

어려졌다. 대체로 온도가 증가하면서 생성량이 감소하는 경향을 보이며, 특히 아세트알데히드와 에탄올이 유사한 거동을 나타냈다. 아세트알데히드와 에탄올이 낮은 온도에서 그 효율이 높은 것은 Fig. 7의 전해액 온도에 대한 순환전류-전압법 응답특성에서 온도가 낮을수록 그 반응성이 좋은 것과 동일한 결과이다. 반면에 프로판올의 경우 약간 온도가 상승했을 때, 즉 온도 10 °C 부근에서 5.62의 Faraday 효율로 최대생성점을 보인 후 온도가 20 °C 이상이 되면 아세트알데히드나 에탄올의 효율정도인 1%정도로 감소한다. 모든 생성물에 대해 20 °C 이상에서 Faraday 효율이 약 3%미만의 값을 보이는 것은 이산화탄소의 용해도가 온도에 반비례하여 고온에서 반응물의 농도가 낮아짐에 기인한 것으로 생각된다. 낮은 온도에서는 상대적으로 높은 온도보다 반응속도가 작기 때문에, 5 °C에서는 비교적 분자량이 작은 간단한 원소인 아세트알데히드와 에탄올이 주로 생성되고, 10 °C에서는 5 °C보다 반응속도가 빨라 먼저 생성된 알데히드와 에탄올이 연속적으로 반응하여 프로판올로 전이됨을 판단할 수 있다. 즉 액상 생성물만의 효율을 고려할 때 -2 V의 전압 공급 시 생성된 아세트알데히드와 에탄올의 5 °C에서 10 °C로 온도 변화에 따른 Faraday 효율감소를 보면, 각각 1.95와 9.51임을 알 수 있는데 이 값의 합은 iso-프로판올과 n-프로판올이 그 온도 변화시 각각 얻은 Faraday 효율 증가 값인 4.03과 5.22의 합과 비슷한 결과를 보임으로써 중간생성물로서의 가능성을 다시 한번 확인할 수 있다. 이 값을 자세히 살펴보면 아세트알데히드와 에탄올의 효율 감소의 폭보다 프로판올의 효율증가의 양이 약간 작음을 알 수 있는데, 이는 아세트알데히드와 에탄올 각 1몰을 생산하기 위해 총 필요한 전자수는 22개인데 반해 iso-와 n-프로판올 각 1몰을 생산하기 위해 필요한 총 전자수는 36개인 것에 기인한다. 따라서 엄격한 중간체에 대한 정확한 연구를 위해선 시간에 따른 생성물의 변환에 대해 연구와 기상 생성물에 대한 분석, 그리고 에탄올과 아세트알데히드를 반응물로 한 환원실험 등을 좀더 수행해야겠지만, 위의 결과로부터 10 °C에서의 알데히드나 에탄올이 프로판올 생성의 중간 생성물로 작용

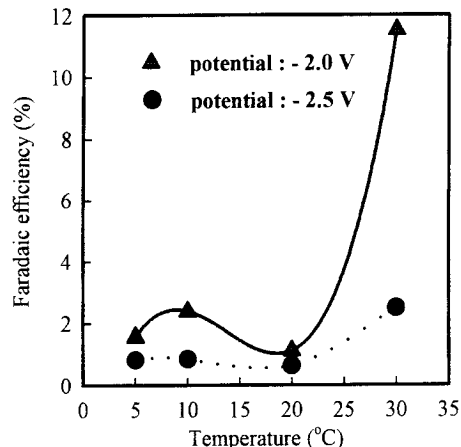


Fig. 9. Faradaic efficiencies of methanol formation at different temperature on perovskite electrode.

Electrolyte : 0.5 M KOH, Reference electrode : Ag/AgCl.

하였으리라 추측할 수 있다.

또한 프로판올의 경우 지금까지 발표된 실험에서 n-과 iso-프로판올을 각각 분석한 경우가 보고된 바 없으나, 본 실험에서는 -2 V(vs. Ag/AgCl)에서 n-과 iso-프로판올의 Faraday 효율이 10 °C에서 최대점을 보이고 감소하는 거의 유사한 결과로 얻어졌고, -2.5 V(vs. Ag/AgCl)의 인가전압에서는 n-프로판올의 경우엔 거의 0의 효율을 보이고, 단지 열역학적으로 더 안정한 iso-프로판올만 생성되는 결과를 나타내었다. 이와 더불어 본 결과에서 특기할만한 것으로는 Fig. 9에서 나타난 바와 같이 메탄올의 생성이 고온(30 °C)에서 우세하게 나타났다는 점이다. 지금까지 보고된 비교적 저온 실험결과에서 작업 전극이 구리인 경우와 Cu based perovskite 전극을 사용한 경우 메탄올은 생성되지 않는 것으로 알려졌다[23,25]. 따라서 약 25 °C를 경계로 해서 생성물의 분포를 25 °C 이하에서의 아세트알데히드, 에탄올, 프로판올이 우세하게 생성되고, 25 °C를 초과하면 메탄올이 주로 생성된다고 나누어서 생각할 수 있다. Fig. 9에서 보면 인가 전압이 -2.5 V(vs. Ag/AgCl)인 경우 메탄올이 온도에 의존하여 높은 효율을 보이지는 않지만, -2.0 V의 경우엔 25 °C 이상부터 Faraday 효율이 크게 증가되는 것을 알 수 있다. 이 결과는 Frese[13]가 발표한  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 과  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  전극에서 메탄올의 생성속도는 온도에 비례한다는 실험 보고와 동일하다. 즉 그는 전해질 온도를 22 °C와 67 °C에서 실험을 수행하였을 때 메탄올의 발생량이 고온에서 50배정도 증가하고, 인가 전압의 경우도 -2.0 V(vs. SCE)로 접근할수록 더 많은 양의 메탄올 생성을 보인다고 발표한 바 있다[13]. 이상의 결과를 종합하면 perovskite계 촉매 전극을 이용한 이산화탄소의 환원시 메탄올은 인가전압이 -2.0 V(vs. Ag/AgCl) 근처에서 선택적으로 높은 생성을 보이고, 온도에 비례하여 그 효율이 증가한다는 것을 알 수 있다.

그러나 -2.5 V(vs. Ag/AgCl)에서 고온에서조차 낮은 메탄올 효율을 보이는 것은 수소과전압 이상의 인가전압에 따른 물의 전기분해로, 기상 생성물의 증가가 원인인 것으로 생각되고, 이것은 낮은 온도에서도 총괄 효율이 -2.0 V보다 -2.5 V가 더 낮다는 점에서도 일치한다. 더욱이 같은 촉매로 제조한 다공성 전극으로 회분식 실험(기준전극 Ag/AgCl)을 수행한 결과, 기상 생성물은 -2.0, -2.2 V에서 그리고 액상 생성물은 -1.5, -1.8, -2.0 V에서 그 효율이 높게 나타나는 점으로 미루어 보아도[32] 위의 결과는 타당하다고 생각된다.

Fig. 10에서 각 생성물 Faraday 효율의 합 즉 총괄 효율을 인가전압(-2.0 V, -2.5 V vs. Ag/AgCl)과 반응온도에 따라 도시하였고, 그

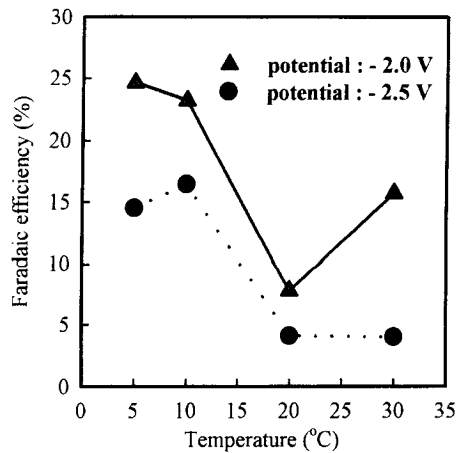


Fig. 10. Faradaic formation efficiencies of total products at different temperature on perovskite electrode.

Electrolyte : 0.5 M KOH, Reference electrode : Ag/AgCl.

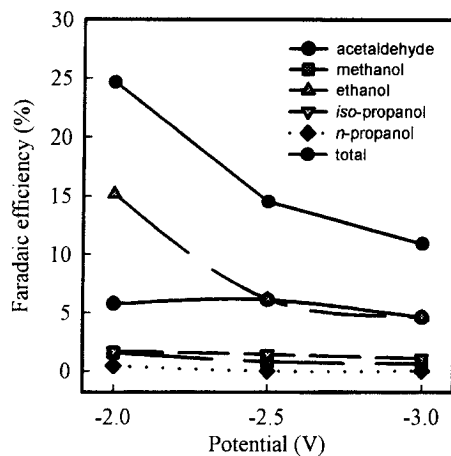


Fig. 11. Faradaic formation efficiencies of the products as a function of different potential.

Electrolyte : 0.5 M KOH, Reference electrode : Ag/AgCl.

림에서 알 수 있듯이 Faraday 효율은 -2.0 V일 때가 -2.5 V 보다 더 높음을 알 수 있다.

Fig. 11에서는 5 °C에서 인가전압 별 생성물의 효율을 나타내었는데, -2 V(vs. Ag/AgCl)에서 에탄올의 효율이 높고 아세트알데히드와 프로판올, 메탄올의 효율은 인가전압에 무관하게 거의 일정함을 보여준다.

### 3-2-3. 이산화탄소의 환원반응 기구

지금까지 구리전극을 이용한 이산화탄소의 환원기구는 여러 형태로 제안되어져 왔다. Hori 외 연구자들은 이산화탄소의 구리전극 환원시 중간체로서  $\text{HCOO}^-$ 와 CO를 지목하여, 탄화수소류나 알코올(에탄올, 프로판올) 생산에 CO의 역할이 매우 크다고 설명하였고 [25], Kyriacou와 Anagnostopoulos도 중간체로서  $\text{HCOO}^-$ 와 CO를 선택하여 역시 CO가 여러 환원 단계를 거쳐  $\text{Cu}=\text{CH}_2$ 로 흡착된 후 이 흡착종의 수소환원 및 이량체화에 의해 메탄과 에텐이 형성한다고 결론지었다[34]. 또한 Bard 외 연구자들은 이산화탄소의 환원시 중간 생성물을  $\text{HCOO}^-$ 와 CO로 결정한 후 이때  $\text{HCOO}^-$ 를 구리의 촉매독을 유발하는 중간체로, CO를 메탄과 에텐의 중간 생성물로 각각 설명하였고[16], Cook 외 연구자들은 구리에 직접 흡착한 수소( $\text{H}_{\text{ads}}$ )와 알데히드기( $\text{CHO}_{\text{ads}}$ ) 및 일산화탄소( $\text{CO}_{\text{ads}}$ )로부터 메탄 및 에

텐이 형성된다고 환원기구를 제안하였다[35]. 메탄올 생성에 대한 이산화탄소의 환원기구는 구리전극이나 perovskite계 전극의 경우 발표된 것이 없고, 다만 CuO전극에 대해서 Frese[13]이 물의 전기분해에 의해 형성된 흡착 수소원자와 이산화탄소로부터 형성된 흡착 CO의 반응으로 메탄올이 형성된다고 제안하였다. 구리전극에 대한 환원기구가 perovskite전극에 똑같이 적용될 수는 없겠지만 perovskite전극의 성분 중 구리의 존재로 그 가능성은 배제할 수 없다고 하겠다.

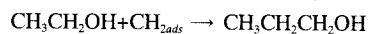
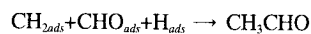
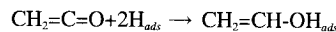
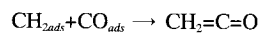
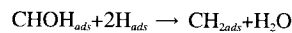
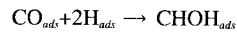
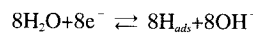
따라서 본 실험조건에서 얻어지는 각 생성물의 반응 단계는 다음과 같이 제안할 수 있다.

#### ▶ 메탄올 생성반응



메탄올의 생성반응은 기상생성물에 대한 기존 구리 전극의 환원기구에서처럼 CO의 흡착과정(즉  $\text{CO}_{\text{ads}}$  생성단계)과 더불어 물의 전기분해에 의한 수소의 흡착과정(즉  $\text{H}_{\text{ads}}$  생성단계) 그리고 이 두 흡착물의 표면반응과정이 포함된다. 비교적 낮은 온도에서는 (2), (3)의 반응이 주로 일어나고, 온도가 조금 올라가면 (1)의 반응이 주도로 일어난다. 따라서 이런 메커니즘으로 고온에서는 해리된 다량의 수소가 촉매에 흡착되고 이 흡착  $\text{CO}_{\text{ads}}$ 와  $\text{H}_{\text{ads}}$ 의 표면 현상[36]이 율속단계인 것으로 보인다. 그러나 이 환원기구는 좀더 상세해 규명되어야 할 것으로 여겨진다.

#### ▶ 에탄올과 알데히드 및 프로판올 환원기구



위의 제안된  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} \rightarrow -\text{CHO} \rightarrow =\text{CH}_2$ 로 이어지는 일련의 전기화학적 환원기구는, 중간생성물로서 흡착된  $\text{CO}_{\text{ads}}$ 와  $-\text{CHO}_{\text{ads}}$  및  $\text{H}_{\text{ads}}$ 의 역할이 전기화학 및 화학반응에서 중요하다는 기존의 발표[1, 25]와 부합되는 것으로 이산화탄소 환원에 따른 CO의 흡착과 물의 전기분해에 의한 수소흡착량으로부터 알코올 및 아세트알데히드의 생성을 결정할 수 있다는 것을 보여준다. 또한 아세트알데히드와 에탄올이 프로판올의 중간체가 됨을 확인할 수 있다. 하지만 n-과 iso-프로판올의 생성에 대한 경로가 불확실하므로 좀더 나은 환원기구에 대한 연구가 필요하다고 하겠다.

그리고 Fig. 9에서 인가전위가 -2.5 V의 경우에는 메탄올이 거의 생성되지 않고, -2 V(vs. Ag/AgCl)의 경우에는 높은 생성을 보임으로써 인가전압에 대한 선택성이 있음을 알 수 있는데, 이런 공급 전위와 온도에 따른 생성반응기구와 생성물 종류 등은 앞으로 보다 상세히 규명되어야 될 분야라 생각된다.

## 4. 결 론

전기전도도가 높고 산화환원력이 우수한 Cu계 perovskite( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ ) 산화물을 졸-겔 법으로 제조하였다. 졸-겔시 용액의 pH에 대

한 영향은 얻어진 전구체를 고온 소성할 때 나타나지 않았으며, 그 결정의 X선 회절은 JCPDS 분말 자료 중  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 표준피크와 일치함을 알 수 있었다. 이때 결정구조는 다른 산화수의 Sr 치환에 따른 tolerance factor의 차이와 구리의 Jahn-Teller 효과에 기인하여 이상적 perovskite구조인 정입방계(simple cubic system)가 아닌 사방정계(orthorhombic system)를 나타내었다.

이산화탄소를 KOH 전해액에 용해하여 -2.0, -2.5 그리고 -3.0 V(vs. Ag/AgCl)의 인가전압에서 전기화학적 환원반응을 수행한 결과, 메탄올, 에탄올, n-, iso-프로판올, 그리고 아세트알데히드 등이 얻어졌다. 생성물의 전체 효율은 인가전압 -2 V에서 최적이었으며, 프로판올의 경우 10 °C에서 인가전압을 -2.5 V로 유지함으로써 iso-프로판올의 선택도를 높일 수 있었다.

반응온도에 대한 영향을 살펴보면, 낮은 반응온도에서 전류밀도가 증가하였고, 메탄올을 제외한 생성물의 효율은 반응온도에 대체로 반비례하였다. 반응온도에 따른 생성물의 효율은 5 °C에서 아세트알데히드와 에탄올, 10 °C에서는 프로판올, 그리고 30 °C에서는 메탄올이 최대값을 보였다. 따라서 반응온도가 생성물 선택의 한 변수임을 알 수 있다.

또한 온도에 따른 생성물의 분포와 그 효율을 고려할 때, 저온과 고온에서 반응생성기구가 다르게 존재할 것으로 판단되고, 제안된 이산화탄소 환원에 대한 잠정적인 메커니즘에 따라 에탄올과 아세트알데히드가 중간체 역할을 할 것으로 추측된다.

## 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단 '94대학부설 연구소 지원 연구비'에 의해 수행되었습니다. 당 재단에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Sullivan, B. P., Krist, K. and Guard, H. E.: "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide", Elsevier, Amsterdam, Netherlands(1993).
2. Keeling, L., Bacastow, R. B., Carter, A. F., Piper, S. C., Whorf, T. P., Heimann, M., Mook, W. G. and Roeloffzen, H.: *Geophysical Monograph*, **55**, 165(1989).
3. Stephen, C. P. and Charles, D. K.: Proceedings International Symposium '90 on Global Environment and Energy Issues, L1-3, Fukuoka, Nov. 19-21, Japan(1990).
4. Park, S. E., Chang, J. S. and Lee, K. W.: *Chemical Industry and Technology*, **12**(1), 17(1994).
5. Park, J. H., Moon, H. K., Lee, S. I., Wee, J. H., Lim, J. H., Lee, J. K. and Chun, H. S.: *Theo. Appl. Chem. Eng.*, **2**(2), 2035(1996).
6. Young, J. G., Moon, J. Y., Jung, S. M., Jung, O. W., Park, D. W. and Lee, J. K.: *Theo. Appl. Chem. Eng.*, **2**(1), 1301(1996).
7. Lee, S. Y., Lee, S. I., Lim, J. H., Lee, J. K. and Chun, H. S.: *Theo. Appl. Chem. Eng.*, **1**(2), 797(1995).
8. Cook, R. L., Macduff, R. C. and Sammells, A. F.: *J. Electrochem.*

- Soc.*, **136**(7), 1982(1989).
9. Hori, Y., Murata, A. and Ito, S.: *Chem. Lett.*, 1567(1989).
10. Hori, Y., Murata, A. and Ito, S.: *Chem. Lett.*, 1231(1990).
11. Noda, H., Ikeda, S., Oda, Y. and Ito, K.: *Chem. Lett.* 289(1989).
12. Hori, Y. and Murata, A.: *Electrochem. Acta*, **35**(11), 1777(1990).
13. Frese, K. W. Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**(11), 3338(1991).
14. Frese, K. W. Jr. and Canfield, D.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**(11), 2518(1984).
15. Nagakazu Furuya: *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 181(1989).
16. DeWulf, D. W., Jin, T. and Bard, A. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(6), 1686(1989).
17. Lim, J. H. and Chun, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 1(1997).
18. Kim, J. J., Chung, S. J., Choi, J. W. and Lee W. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **20**, 245(1982).
19. Kim, J. B., Lee, W. Y., Rhee, H. K. and Lee, H. L.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 535(1998).
20. Kim, Y. H., Rhee, C. K., Lee, W. Y., Rhee, H. K. and Lee, H. I.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 596(1991).
21. Lee, B. Y., Lee, C. W., Bae, J. H., Shin, B. S. and Chang, S. I.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 565(1997).
22. Bandi, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2157(1990).
23. Schwartz, M., Cook, R. L., Kehoe, V. M., MacDuff, R. C., Patel J. and Sammells, A. F.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**(3), 614(1993).
24. Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science", Academic Press(1990).
25. Hori, Y., Murata, A. and Takahashi, R.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**(8), 2309(1989).
26. Kim, M. K.: "Aspects of Proskite-type Oxides as Functional Material"(1991).
27. Obayashi, H., Kudo, T. and Gejo, T.: *Japanese J. of Applied Physics*, **13**(1), 1(1974).
28. Jun, H. J.: "Catalysis an Introduction", Hanlimwon, Seoul(1992).
29. Tejuca, L. G. and Fierro, J. L. G.: "Properties and Applications of Perovskite-type Oxides", Marcel Dekker, NewYork(1993).
30. Yoshimura, T., Maruyama, T., Atake, T. and Saito, T.: *Solid State Ionics*, **37**, 289(1990).
31. Yoon, H. S., Hwang, U. Y. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 556(1996).
32. Park, J. H., Oh, B. H., Lim, J. H., Lee, J. K. and Chun, H. S.: *Theo. Appl. Chem. Eng.*, **4**, 1629(1998).
33. Hara, K., Tsuneto, A., Kudo, A. and Sakata, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8), 2097(1994).
34. Kyriacou, G. and Anagnostopoulos, A.: *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 233(1992).
35. Cook, R. L., Macduff, R. C. and Sammells, A. F.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**(6), 1320(1989).
36. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York(1972).