

치환된 페로브스카이트형 복합산화물 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 의 환원반응성

黃錫潭·崔 燾·朴一鉉*

성균관대학교 이과대학 화학과

(1992. 9. 9 접수)

Study on the Reduction Reaction of Doped Perovskite Type Oxide $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

Hoo-Soon Hwang, Hyeok Choi, and Il-Hyun Park*

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received September 9, 1992)

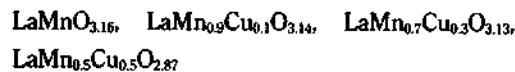
전극재료와 연료전지재료¹로써 많이 사용되고 있는 LaMnO_3 페로브스카이트의 물리, 화학적 성질은 산소 비화학양론의 산소량과 그 화합물의 열적 안정성에 크게 의존하게 된다². 따라서 본 연구에서는 LaMnO_3 복합산화물의 B site인 Mn을 Cu^{2+} 로 치환시킨 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$)를 합성하여 B site 치환에 의한 이들 산화물의 촉매활성 및 열적 안정성 변화에 대해서 조사해 보고자 한다.

시료는 고순도의 금속 질산염의 혼합용액에 citric acid를 금속염의 당량비가 1이 될때까지 넣어 얻은 공침물을 열분해시켜 합성하는 citrate 공침법을 이용하였으며, 공기 중 850°C에서 12시간 열처리하여 합성하였다³. XRD에 의해 확인된 상은 모두 단일 상의 페로브스카이트로서 LaMnO_3 ($a=5.5, c=13.33$)와 $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ ($a=5.52, c=13.31$) 그리고 $\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ ($a=5.52, b=5.83, c=7.30$)는 사방정계(orthorhombic)의 구조로 상전이가 일어나며(Fig. 1, Table 1), 또한 Mn보다 이온반경이 큰 Cu를 치환시킬 경우 격자부피가 증가됨을 볼 수 있다(Table 2).

Rojas 등⁴의 결과에 의하면 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3+x}$ 에서 $x<0.6$ 인 경우 사방정계의 페로브스카이트 구조가 안정하지만 $x>0.6$ 인 경우 산소 결핍이 많아져 페로브스카이트 구조는 덜 안정하고, $x=0.8$ 인 경우 페로브스카이트 구조가 부분적으로 사라지며, $x=1$ 인 경우 정방정계의 La_2CuO_4 와 단사구조(monocli-

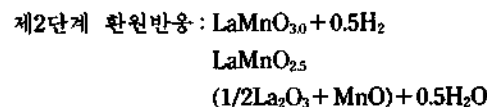
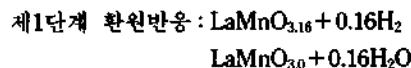
nic)의 CuO 상만이 존재한다고 보고되었다. 따라서 이 결과는 Cu^{2+} 가 도프됨에 따라 육방정계의 구조가 사방정계 구조로 바뀌면서 산소 결핍이 생기는 본 실험의 결과와 일치한다고 할 수 있다.

수소 300 mmHg 분위기하에서 TPR 결과(Fig. 2)에 의하면 이들 시료의 산소 화학양론은 다음과 같다.



이 결과에 의하면 LaMnO_3 복합산화물은 Cu^{2+} 이온이 치환되어감에 따라 시료의 열적 안정성이 낮아짐을 알 수 있으며(Table 3), 또한 LaMnO_3 의 경우는 2단계 환원반응인 반면 Cu^{2+} 가 치환됨에 따라 3단계로 환원반응이 진행됨을 알 수 있다(Fig. 2).

$\text{LaMnO}_{3.16}$ 의 제1단계 환원반응은 과잉의 산소가 이탈되어 산소화학양론을 이루는 단계이며, 제2단계 환원반응은 페로브스카이트 구조가 분해되어 La_2O_3 와 MnO로 되는 과정이다(Fig. 3). Vogel 등⁵도 비화학양론의 $\text{LaMnO}_{3.13}$ 를 10% H_2 와 90% N_2 의 분위기 하에서 환원시켰을 때 450~600°C 온도범위에서 화학양론의 LaMnO_3 가 얻어지며, 960°C에서 최종 생성물 La_2O_3 와 MnO이 됨을 보고하였다.



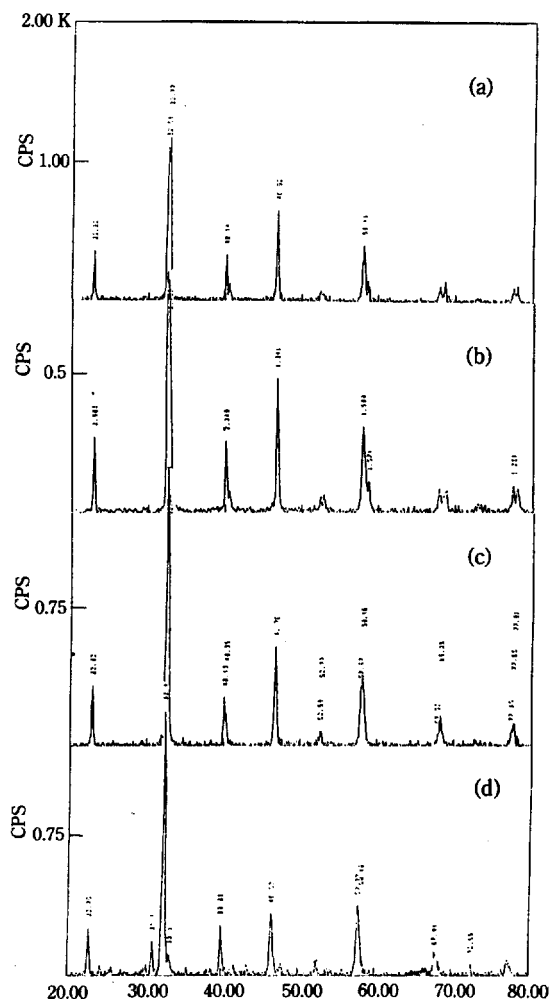


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. (a) $x=0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.5$.

Table 1. Lattice parameters and lattice volumes of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

Sample	Lattice Parameters(\AA)		Lattice Volume (\AA^3)	Structure
	a	c		
$\text{LaMnO}_{3.16}$	5.51	13.33	404.70	Hexa
$\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3.14}$	5.52	13.31	405.56	Hexa
$\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3.13}$	5.52	13.38	407.69	Hexa
$\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{2.87}$	$a : 5.56, b : 5.83, c : 7.30$		228.12	Orth

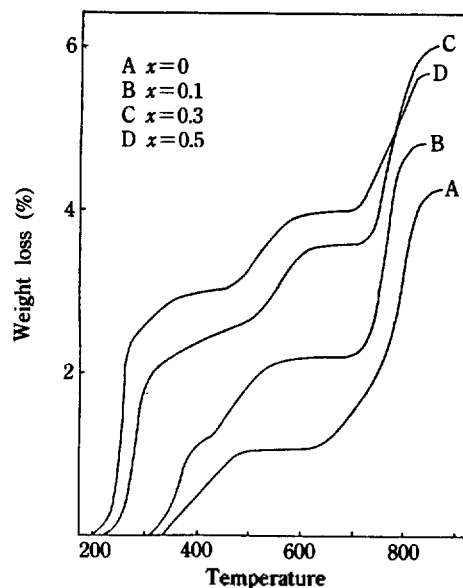


Fig. 2. Temperature programmed reduction of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ in 300 mmHg H_2 at heating rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Table 1. Comparison of X-ray diffraction patterns (d values)

$\text{LaMnO}_{3.16}^e$	$\text{LaMnO}_{3.0}^e$	LaMnO_3	$\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	$\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	$\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$
3.86	3.96	3.877	3.883	3.877	3.901
2.75	2.76	2.752	2.751	2.733	2.873
2.72	2.68	2.731	2.732	2.245	2.757
2.34	2.29	2.245	2.249	2.233	2.256
1.937	1.985	1.939	1.941	1.941	1.951
1.591	1.595	—	1.590	1.592	1.595
1.585	1.578	1.586	—	1.585	1.584
1.570	—	—	1.571	—	—
1.379	—	—	—	1.381	1.381
1.365	—	—	—	1.373	—
1.231	—	—	1.231	1.229	1.302

^eReference JCPDS card 32-485, 33-713.

Table 3. Reduction temperature of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3+\lambda}$ in 300 mmHg H_2

Sample	1st stage		2nd stage		3rd stage	
	T_i	T_f	T_i	T_f	T_i	T_f
$\text{LaMnO}_{3.16}$	330	482	640	845		
$\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3.14}$	310	420	420	570	680	820
$\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3.13}$	220	390	390	615	685	845
$\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{2.87}$	200	375	435	600	685	830

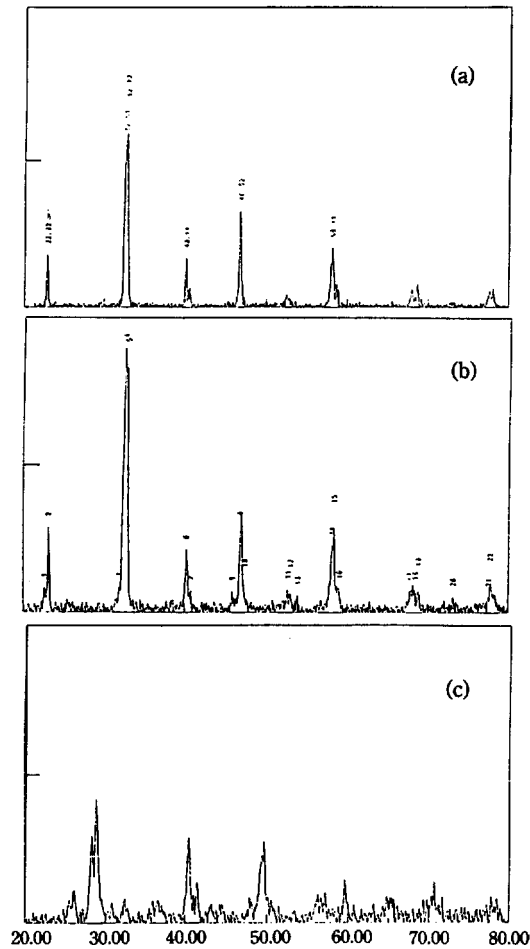


Fig. 3. X-ray patterns of LaMnO_3 (a) and reduction products obtained at 420°C (b), TPR (c).

반면, Cu^{2+} 가 0.5 mole 치환된 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ 의 경우는 명백한 3단계 환원반응으로 제1단계와 제2단계 환원반응의 중간생성물에 대한 XRD상(Fig. 4)을 보면 페로브스카이트 구조가 유지됨을 알 수 있으며, 무게감량에 의한 각 환원단계에 대한 조성

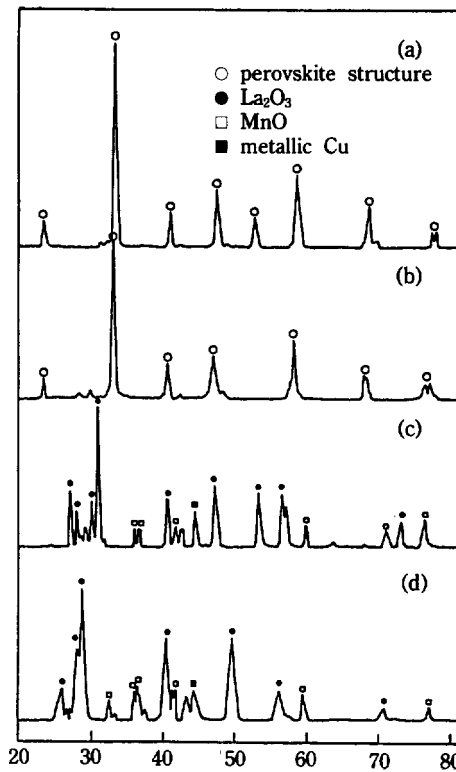
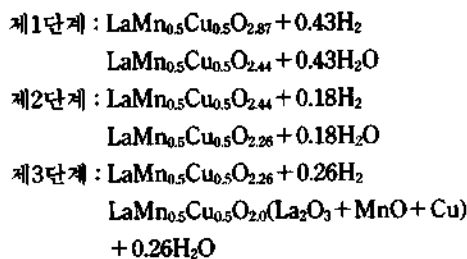


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of reduction products of $\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{2.87}$ (a) at 250°C , (b) at 530°C , (c) at 770°C , (d) TPR product.

식은 다음과 같다.



제2단계 환원반응 후 얻어진 중간상 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{2.26}$ 은 Vogel 등이 보고한 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{2.93}$ 의 환원반응에서 페로브스카이트 구조가 변형됨이 없이 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{2.26}$ 으로 환원되고, 이 때의 전이금속의 산화상태는 주로 Mn^{2+} 와 Cu^{1+} 라고 보고한 결과와 같음을 알 수 있다.

등온가열 방법에 의한 반응속도론적 연구에 의하면, $\text{LaMnO}_{3.16}$ 의 경우 제2단계 환원반응과 Cu가 치환된 시료($\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3.14}$, $\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3.13}$, $\text{LaMn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{2.87}$)의 제3단계 환원반응 즉, 페로브스카이트 구조가 분해되는 반응은 전형적인 S자형 등온곡선으로 핵생성 모델인 Avrami-Erofeev식⁶에 적용되었으며, 이 식으로부터 구한 활성화에너지 값은 각각 119, 55, 63, 73 Kcal/mole로 B site Cu가 0.1 mole 치환될 경우 촉매 활성이 우수함을 알 수 있다.

본 연구는 과학재단의 박사학위논문 지원 연구비에 의해 수행되었습니다.

인 용 문 헌

1. D. B. Meadowcraft, *Nature(London)*, **226**, 837 (1970).
2. R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeica, and L. E. Trimble, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **272**, 3 (1976).
3. J. L. G. Firro, J. M. D. Tascon, and L. Gonzales Tejuca, *J. Catal.*, **89**, 209 (1984).
4. M. I. Rojas, J. L. G. Fierro, T. G. Tejuca, and A. T. Bell, *J. Catal.*, **124**, 41 (1990).
5. E. M. Vogel, D. W. Johnson, Jr., and P. K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 31 (1977).
6. N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, and B. D. McNicol, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24(2)**, 233 (1982).