

## Citrate Sol-Gel법에 의한 Perovskite형 복합 산화물 LaBO<sub>3</sub>(B=Mn, Fe, Co)의 생성 및 환원 반응성

黃鎬淳 · 朴一鉉\*

성균관대학교 이과대학 화학과  
(1993. 7. 20 접수)

## Reactivity and Preparation of Perovskite-Type Mixed Oxides LaBO<sub>3</sub>(B=Mn, Fe, Co) by Citrate Sol-Gel Method

Ho-Soon Hwang and Il-Hyun Park\*

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-747, Korea  
(Received July 20, 1993)

**요 약.** Citrate sol-gel법을 이용하여 perovskite형 복합산화물 LaBO<sub>3</sub>(B=Mn, Fe, Co)을 공기 중 850 °C에서 24시간 동안 소성하여 제조하였다. X-선 회절분석(XRD)과 TPR 결과에 의하면 이들 산화물의 결정구조와 산소화학양론은 LaMnO<sub>3.16</sub>( $a=5.507$ ,  $c=13.329$  Å, hexagonal), LaFeO<sub>3.17</sub>( $a=5.554$ ,  $b=5.555$ ,  $c=7.863$  Å, orthorhombic), LaCoO<sub>3.0</sub>( $a=5.436$ ,  $c=13.095$  Å, hexagonal)으로 수소 분위기(300 torr)에서의 TPR 결과에 의하면 이들 산화물은 2단계 환원반응으로 반응이 진행되며, 열적안정성은 LaMnO<sub>3</sub>>LaFeO<sub>3</sub>>LaCoO<sub>3</sub> 순으로 나타났고, 반응속도론적 결과 역시 LaCoO<sub>3</sub>의 활성화에너지 값이 가장 낮음을 보였다.

**ABSTRACT.** Perovskite-type mixed oxides LaBO<sub>3</sub>(B=Mn, Fe, Co) were prepared by citrate sol-gel method in air(850°C, 24 h). The oxygen stoichiometries and structures of these oxides were determined by XRD and TPR results as followings; LaMnO<sub>3.16</sub>( $a=5.507$ ,  $c=13.329$  Å, hexagonal), LaFeO<sub>3.17</sub>( $a=5.554$ ,  $b=5.555$ ,  $c=7.863$  Å, orthorhombic), LaCoO<sub>3.0</sub>( $a=5.436$ ,  $c=13.095$  Å, hexagonal). The temperature programmed reduction(TPR) experiments in static 300 torr H<sub>2</sub> atmosphere shows that the reduction reaction of LaBO<sub>3</sub>(B=Mn, Fe, Co) proceeds into two stages, and thermal stabilities of these oxides decreased in the order of LaMnO<sub>3</sub>>LaFeO<sub>3</sub>>LaCoO<sub>3</sub>. According to the kinetic analysis the lowest activation energy was obtained for LaCoO<sub>3</sub>.

### 서 론

Perovskite형(ABO<sub>3</sub>) 복합산화물의 물성은 점결함(point defect)과 비화학양론에 크게 영향을 받기 때문에, 특히 촉매성과 열적 안정성에 대한 연구는 이들 상태에 대한 고찰이 무엇보다 중요하게 된다. 일반적으로 복합산화물의 비화학양론은 A 양이온 또는 B 양이온 그리고 산소 음이온의 결핍(vacancy)에 의해 생기는데, B 양이온의 결핍에 의한 경우는 드물고 주로 A 양이온이나 산소음이온의 결핍이 복합산화물의 성질에 영향을 주게 된다<sup>1,2</sup>. 이러한 결핍에 의한 촉매성과 열적안정성은 시료의 제조방

법에 따라 크게 달라질 수 있다. 이것은 시료의 제조온도와 조성분위기에 의해 산화물의 산소비화학양론이 변하고 이에 따라 생기는 양이온 또는 산소 음이온의 결핍이 복합산화물의 성질에 영향을 주기 때문이다. 따라서 복합산화물의 촉매성은 반응 분위기하에서의 산화·환원반응과 직접 관계가 있고 또한 출발물질의 비화학양론이 이들의 산화·환원반응에 깊이 관여하기 때문에 perovskite형 복합산화물의 환원반응과 비화학양론에 관한 연구는 매우 중요한 의미를 갖으나 여기에 관한 체계적인 연구는 없는 편이다. 따라서 본 연구에서는 비화학양론과

환원조건에 따른 반응성의 변화를 체계적으로 조사하기 위해서 우선 산화물의 비화학양론과 열적 안정성이 합성방법과 조건에 따라 어떤 영향이 있는지를 조사하고 이들 방법 중 쉽고 편리하며 우수한 합성방법을 선택하여  $\text{LaBO}_3$  (B=Mn, Fe, Co) 복합 산화물을 합성하였으며, 또한 여러 가지 환원반응 분위기하에서의 반응성을 조사하였다. 더 나아가 각각 site 부분치환에 의한 영향도 체계적으로 조사하였다.

### 실험방법

#### 시료의 제조 및 확인

여러 가지 방법<sup>4-6</sup>으로 합성된 시료의 산소량 및 열적 안정성의 결과(Table 2)를 보면 이들 산화물의 화학양론은 합성방법에 의존함을 알 수 있다. 특히, citrate sol-gel법은 제조방법에 있어서 시료의 균일성 및 소성조건, 그리고 조작의 간편성과 원하는 조성의 시료를 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다.

**Citrate sol-gel법.** 출발물질은 모두 고순도(Fluka, AG, >99%)의 금속 질산염으로  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 비이커에 넣고 증류수에 녹여 1 mole 용액을 만들어 두 용액을 혼합한 다음 진한 citric acid를

산과 금속염의 g당량 비가 1이 될때까지 서서히 넣어준다. 이 혼합용액을 70°C로 유지된 항온조내에서 진공(vacuum aspirator)으로 약 1시간 정도 증발시켜 주면 죽(gel) 상태의 공침물이 얻어지는데, 이 공침물을 100°C에서 약 6시간 방치하여 고체상의 생성물을 얻었다. 고체상의 출발물질은 열분석기(Japan, Shimadzu CT-30B)를 사용하여 공기 중에서 열분해시켜 복합산화물의 생성온도를 결정하였으며, 공기 중 850°C에서 24시간 열처리하여 얻은 최종생성물은 X-선 회절분석(XRD, Rigaku RTP 300RC, Rotaflex)을 이용하여 단일상의 perovskite 구조임을 확인하였다. 합성된 시료의 XRD 분석결과에 의하면  $\text{LaMnO}_3$  ( $a=5.507$ ,  $c=13.329$  Å)와  $\text{LaCoO}_3$  ( $a=5.436$ ,  $c=13.095$  Å)는 hexagonal 구조를 갖으며,  $\text{LaFeO}_3$ 는 orthorhombic ( $a=5.554$ ,  $b=5.555$ ,  $c=7.863$  Å) 구조를 나타내었다(Fig. 1(a), Table 2, 3).

#### 환원반응(TPR; Temperature programmed reduction)

TPR 실험은 본 연구실에서 제작한 진공용 장치에다 고감도 석영 spring balance(감진횟수 179회, 최대허용중량 1g, 감도 0.346 mm/mg)를 사용하여 측정하였다. 환원반응은 석영도가니(약 0.21 ml, 150 mg)에 시료를 약 80 mg 정도 취하고 반응관(직경 3 cm 석영관) 내부를  $10^{-6}$  torr의 고진공으로 유지하면서 환원반응이 시작되기 전 온도까지 예열한 후 반응계를 닫고(static system), 수소기체를 도입시킨 다음 자동승온 조절장치를 사용 시료를 일정한 승온속도로 가열시켜주었다. 시료의 환원 정도는 환원반응시 질량감소를 가는 석영봉에 표시된 표식의 움직임을 카세토미터(cathetometer, 최대 감도  $5 \times 10^{-5}$  mm)로 측정하였으며, 환원온도는 반응과 옆에 위치한 Pt/Pt-Rh(10%) 열전쌍을 이용하여 측정하였고, 열전쌍과 시료와의 거리는 10 mm 이내로 하였다. Spring balance의 부력과 대류에 의한 영향은 분말화시킨 석영을 사용 복합산화물의 환원반응시와 똑같은 조건하에서 조사 보정하였다.

#### 반응속도 측정(동온가열방법; isothermal method)

TPR 장치에 80 mg의 시료를 취해서 반응계를  $10^{-6}$  torr의 고진공으로 유지하면서 시료를 원하는 환원반응 온도까지 승온시킨 후 반응계를 닫고 수소를 도입시켜 환원반응이 일어나도록 하여 1분 또는

Table 1. The preparation of  $\text{LaBO}_3$  (B=Mn, Fe, Co) by various methods

| Method                      | Calcination Temp. (°C) | Oxygen stoichiometry | Reduction temp. (°C) |              |
|-----------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|--------------|
|                             |                        |                      | First stage          | Second stage |
| <b>LaMnO<sub>3</sub></b>    |                        |                      |                      |              |
| Citrate                     | 850°C / 24 h           | 3.16                 | 460~565              | 730~835      |
| Carbonate                   | 1000°C / 4 h           | 3.15                 | 330~480              | 640~850      |
| Ammonium-hydroxide          | 1100°C / 4 h           | 3.15                 | 460~565              | 730~835      |
| <b>LaFeO<sub>3.17</sub></b> |                        |                      |                      |              |
| Citrate                     | 850°C / 24 h           | 3.17                 | 290~580              | 690~1040     |
| Cyanide                     | 650°C / 6 h            | 3.18                 | 300~550              | 800~1130     |
| <b>LaCoO<sub>3.0</sub></b>  |                        |                      |                      |              |
| Citrate                     | 850°C / 24 h           | 3.0                  | 250~380              | 490~680      |
| Cyanide                     | 650°C / 6 h            | 3.0                  | 285~415              | 465~655      |
| Acetate                     | 1000°C / 5 h           | 3.0                  | 355~480              | 570~670      |
| Solid rxn.                  | 900°C / 36 h           | 2.98                 | 260~420              | 470~620      |

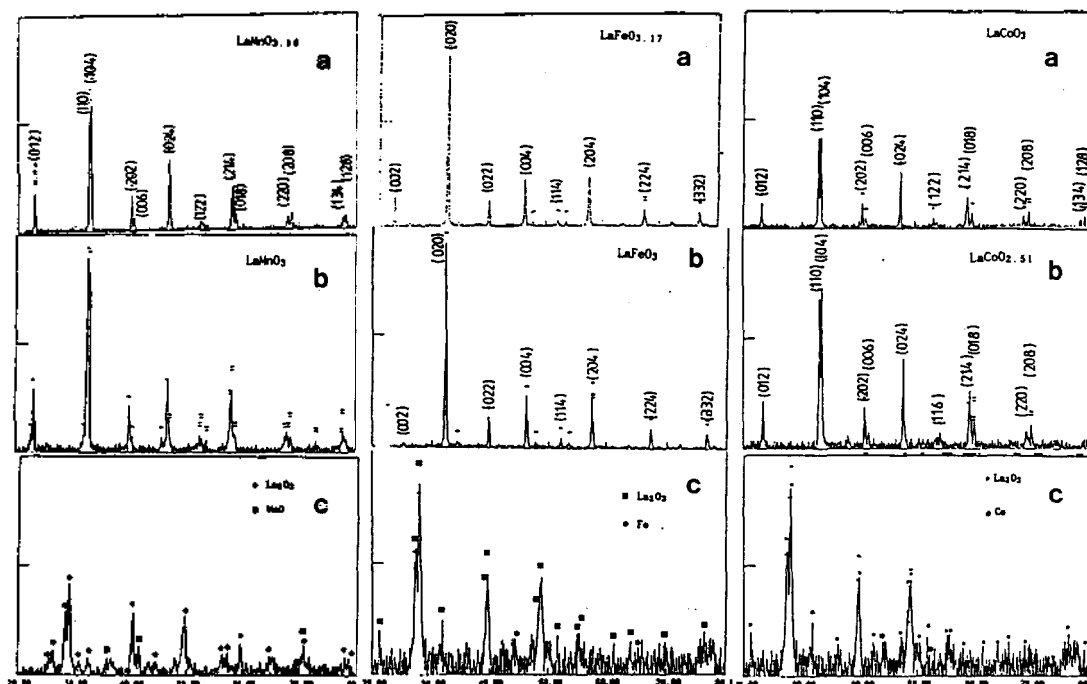


Fig. 1. X-ray patterns of  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Mn, Fe, Co}$ ) (a), reduction products (b) at  $420^\circ\text{C}$  ( $\text{LaMnO}_3$ ),  $470^\circ\text{C}$  ( $\text{LaFeO}_3$ ) and  $360^\circ\text{C}$  ( $\text{LaCoO}_3$ ), TPR final products (c).

Table 2. Comparison of X-ray diffraction patterns (d values)

| hkl | $\text{LaMnO}_{3.15}^a$ | $\text{LaMnO}_{3.16}$ | $\text{LaMnO}_3$ | hkl | $\text{LaFeO}_3^a$ | $\text{LaFeO}_{3.17}$ | $\text{LaFeO}_{3.0}$ | hkl | $\text{LaCoO}_3^a$ | $\text{LaCoO}_{3.0}$ | $\text{LaCoO}_{2.51}$ |
|-----|-------------------------|-----------------------|------------------|-----|--------------------|-----------------------|----------------------|-----|--------------------|----------------------|-----------------------|
| 012 | 3.86                    | 3.877                 | 3.852            | 002 | 3.929              | 3.941                 | 3.907                | 012 | 3.82               | 3.827                | 3.787                 |
| 110 | 2.75                    | 2.752                 | —                | 020 | 2.778              | 2.781                 | 2.766                | 110 | 2.719              | 2.72                 | 2.704                 |
| 104 | 2.72                    | 2.731                 | 2.719            | 022 | 2.269              | 2.27                  | 2.26                 | 104 | 2.688              | 2.69                 | 2.672                 |
| 021 | 2.43                    | 2.245                 | 2.239            | 004 | 1.965              | 1.964                 | 1.958                | 202 | 2.217              | 2.217                | 2.208                 |
| 024 | 1.937                   | 1.939                 | 1.934            | 114 | 1.757              | 1.753                 | 1.751                | 024 | 1.912              | 1.912                | 1.905                 |
| 122 | 1.741                   | 1.739                 | 1.736            | 204 | 1.603              | 1.604                 | 1.599                | 214 | 1.564              | 1.565                | 1.564                 |
| 214 | 1.585                   | 1.586                 | 1.583            | 224 | 1.389              | 1.388                 | 1.386                | 018 | 1.546              | 1.545                | 1.545                 |
| 018 | 1.570                   | 1.569                 | 1.564            | 332 | 1.242              | 1.245                 | 1.24                 | 220 | 1.360              | 1.358                | —                     |
| 220 | 1.378                   | 1.380                 | 1.372            | 225 | —                  | —                     | 1.236                | 208 | 1.344              | 1.343                | 1.341                 |
| 208 | 1.365                   | 1.365                 | 1.362            |     |                    |                       |                      |     |                    |                      |                       |
| 134 | 1.230                   | 1.230                 | 1.227            |     |                    |                       |                      |     |                    |                      |                       |

<sup>a</sup>Reference JCPDS card (25-1060, 1060), 28-1229, 15-148.

2분의 일정한 시간간격으로 측정하였으며, 반응속도가 느린 경우는 5분 또는 10분 간격으로 측정하였다.

### 결과 및 고찰

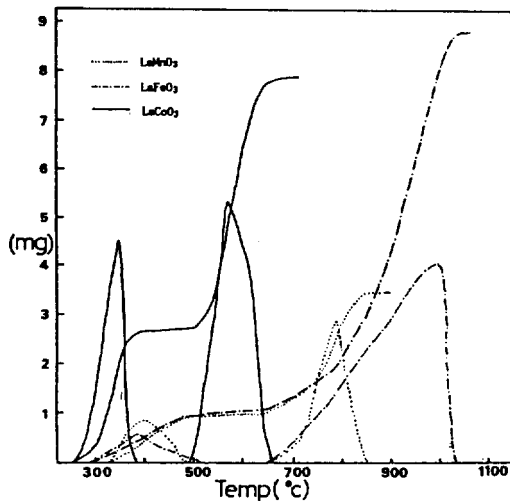
**환원반응성.** 수소 환원분위기(300 torr  $\text{H}_2$ )에서의 TPR(temperature programmed reduction) 결과가

Fig. 2에 나와 있다. 이들 시료의 산소화학양론은  $\text{LaMnO}_{3.16}$ 과  $\text{LaFeO}_{3.17}$ 의 산화성 산화물과  $\text{LaCoO}_{3.0}$ 의 화학양론을 나타내었다. Tofield<sup>7</sup>와 Vogel 등도<sup>8</sup> 각각  $\text{LaMnO}_{3.12}$ (24%  $\text{Mn}^{4+}$ )와  $\text{LaMnO}_{3.13}$ (26%  $\text{Mn}^{4+}$ )의 비화학양론적 결과를 보고한 바 있으며, Wachowski<sup>9</sup>는  $\text{LaFeO}_{3.22}$ , Tascon 등<sup>10</sup>은  $\text{LaFeO}_{3.16}$ 의 비화학양론적 결과를 보고하였으나, Fierro 등<sup>11</sup>은  $\text{N}_2$  분위기

Table 3. Lattice parameters and volumes of  $\text{LaBO}_3$  ( $\text{B}=\text{Mn, Fe, Co}$ )

| Sample                | Lattice parameters (Å)      |        | Reduced lattice volume (Å <sup>3</sup> ) |
|-----------------------|-----------------------------|--------|--|
|                       | a                           | c      |  |
| $\text{LaMnO}_{3.16}$ | 5.507                       | 13.329 | 58.35                                    |
| $\text{LaMnO}_{3.0}$  | 5.502                       | 13.290 | 58.07                                    |
| $\text{LaCoO}_{3.0}$  | 5.436                       | 13.095 | 55.85                                    |
| $\text{LaCoO}_{2.51}$ | 5.425                       | 13.127 | 55.76                                    |
| $\text{LaFeO}_{3.17}$ | $a=5.554, b=5.555, c=7.863$ |        | 60.65                                    |
| $\text{LaFeO}_{3.0}$  | $a=5.553, b=5.555, c=7.859$ |        | 60.61                                    |

\*Lattice volume corresponding to the ideal cubic cell.

Fig. 2. Temperature programmed reduction and differential thermogravimetric curves of  $\text{LaBO}_3$  ( $\text{B}=\text{Mn, Fe, Co}$ ) in 300 mmHg  $\text{H}_2$  at heating rate  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

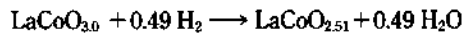
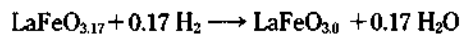
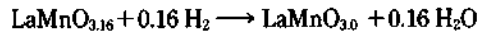
기에서 화학양론의  $\text{LaMnO}_{3.0}$ 을 보고하였고, Tofield 등은<sup>7</sup>  $\text{LaFe}(\text{CN})_6$ 를  $1100^\circ\text{C}$ 에서 열분해시킬 경우 화학양론의  $\text{LaFeO}_{3.0}$ 이 얻어짐을 보고하였다. 이는 시료의 제조방법과 소성조건 및 온도에 따른 차이라고 볼 수 있다. 무게감량에 의한 TPR 결과에 의하면 이들 산화물의 환원반응은 모두 2단계로 진행된다 (Table 4).  $\text{LaMnO}_{3.16}$ 은  $330^\circ\text{C}$ 에서 반응이 시작되어  $480^\circ\text{C}$ 까지 제 1단계 환원반응이 진행하여 약 1.05%의 무게감량이 있으며, 이는  $0.32 e^-/\text{mole}$ 이 환원되는 반응으로  $\text{LaMnO}_{3.16}$ 에 있는 약 32%의  $\text{Mn}^{4+}$  이온이  $\text{Mn}^{3+}$ 로 환원되어  $\text{LaMnO}_{3.0}$ 의 화학양론을 이루는 반응단계에 해당되며,  $\text{LaFeO}_{3.17}$ 은  $290\sim 520^\circ\text{C}$

Table 4. Reduction temperature intervals and reaction amounts ( $e^-/\text{mole}$ , weight loss%) of  $\text{LaBO}_3$  ( $\text{B}=\text{Mn, Fe, Co}$ )

| Sample                | First stage |       | $e^-/\text{mole}$ (% mg) | Second stage |       | $e^-/\text{mole}$ (% mg) |
|-----------------------|-------------|-------|--------------------------|--------------|-------|--------------------------|
|                       | $T_i$       | $T_f$ |                          | $T_i$        | $T_f$ |                          |
| $\text{LaMnO}_{3.16}$ | 330         | 480   | 0.32(1.05)               | 640          | 850   | 1.0(2.26)                |
| $\text{LaFeO}_{3.17}$ | 290         | 520   | 0.34(1.13)               | 640          | 1040  | 3.0(11.0)                |
| $\text{LaCoO}_{3.0}$  | 250         | 360   | 0.99(3.5)                | 550          | 680   | 2.01(6.5)                |

\* $T_i$ : initial temp.,  $T_f$ : final temp.( $^\circ\text{C}$ ).

의 온도범위에서 제 1단계 환원반응( $0.34 e^-/\text{mole}$ : 무게감량 1.13%)이 진행되어 약 34%의  $\text{Fe}^{4+}$ 가  $\text{Fe}^{3+}$ 로 환원되어  $\text{LaFeO}_{3.0}$ 의 화학양론을 이루는 반응이 된다. 반면  $\text{LaCoO}_{3.0}$ 의 경우 제 1단계 환원반응은  $250^\circ\text{C}$ 에서  $360^\circ\text{C}$ 까지 진행되어 약  $1 e^-/\text{mole}$  (무게감량 3.3%)이 환원되는 반응으로 무게감량에 의한 조성식은  $\text{LaCoO}_{2.51}$ 이 된다 (Table 1). 이들 시료의 제 1단계 환원반응의 조성식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



제 1단계 환원반응 후 얻어진 중간상 [ $\text{LaMnO}_{3.0}$ ( $a=5.502, c=13.290$ ,  $\text{LaFeO}_{3.0}$ ( $a=5.553, b=5.555, c=7.859$ ),  $\text{LaCoO}_{2.51}$ ( $a=5.425, c=13.137$ )]에 대한 XRD 결과 (Fig. 1(b))를 보면 모두 출발상의 perovskite 구조로  $\text{LaMnO}_{3.0}$ (reduced lattice volume  $58.35 \rightarrow 58.07 \text{ \AA}^3$ )과  $\text{LaFeO}_{3.0}$ ( $60.65 \rightarrow 60.61 \text{ \AA}^3$ ),  $\text{LaCoO}_{2.51}$ ( $55.85 \rightarrow 55.76 \text{ \AA}^3$ ) 출발상의 격자부피에 비해 격자부피가 감소를 나타내고 있다. 이는 제 1단계 환원반응에 의한 이온반경의 증가 [ $\text{Co}^{3+}$ ( $0.68 \text{ \AA}$ )  $\rightarrow$   $\text{Co}^{2+}$ ( $0.79 \text{ \AA}$ )] 정도에 비하여 산소결핍으로 인한 격자부피의 감소가 더 큰 것으로 설명된다<sup>12,13</sup>. 한편, Sis 등은  $\text{LaCoO}_3$ 의 제 1단계 환원과정은 미세한 코발트 (Co) 금속도 이탈되어  $\text{LaCo}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 가 얻어진다고 생각하였으나  $\text{LaCoO}_3$ 의 높은 촉매성은 환원과정 중 석출된 Co 금속에 의한 것이 아니라 오히려 산소 이탈에 의한 결함구조가 기피이 관여함을 보고하였다<sup>14</sup>. 따라서 제 1단계 환원반응 후 생성된 중간상은 perovskite 구조에서 산소가 빠진 산소결핍(oxygen

defect)의 구조로 볼 수 있다. 한편,  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Mn, Fe, Co}$ ) 복합산화물의 제 2단계 환원반응은 perovskite 구조가 분해되는 반응단계로  $\text{LaMnO}_{3.0}$ 은  $640 \sim 850^\circ\text{C}$  까지 반응하여  $1e^-/\text{mole}$  (무게감량 2.26%)이 환원되어 최종생성물로  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}$ 가 생성되며,  $\text{LaFeO}_{3.0}$ 은  $640 \sim 1040^\circ\text{C}$  까지 반응으로  $3e^-/\text{mole}$  (무게감량 11%)이 환원되어  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와 금속  $\text{Fe}$ 가 생성되고,  $\text{LaCoO}_{2.51}$ 은  $500 \sim 680^\circ\text{C}$  까지 반응하여  $2e^-/\text{mole}$ 이 반응하여  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와 금속  $\text{Co}$ 으로 환원된다 (Fig. 1(c)). Vogel 등의<sup>8</sup> 결과에서도 비화학양론의  $\text{LaMnO}_{3.13}$ 을 10%의  $\text{H}_2$ 와 90%의  $\text{N}_2$  분위기하에서  $450 \sim 600^\circ\text{C}$  온도범위에서 화학양론의  $\text{LaMnO}_3$ 으로 환원되고,  $960^\circ\text{C}$ 에서 최종생성물  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}$ 가 얻어짐을 보고한 바 있다. 이들 산화물의 제 2단계 환원반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

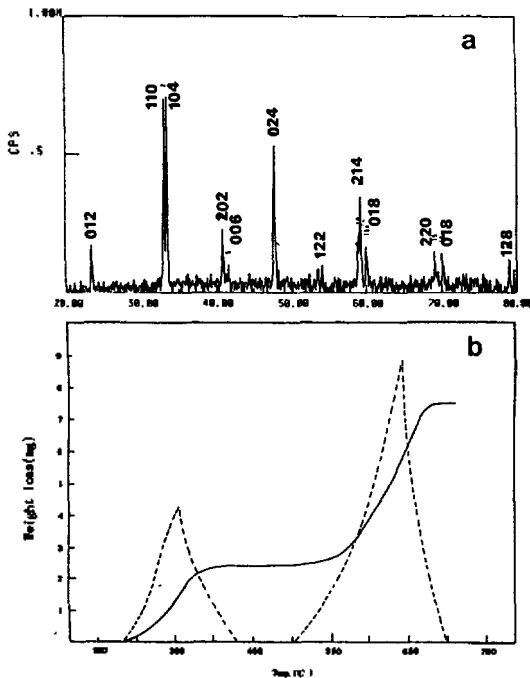
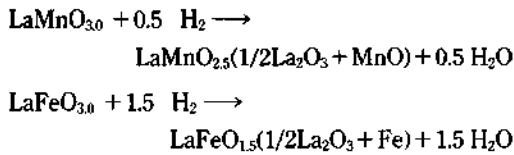
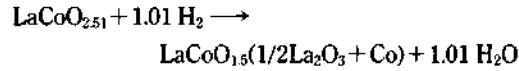


Fig. 3. X-ray diffraction pattern (a) and TPR curve (b) of reoxidated sample  $\text{LaCoO}_3$ .



이상의 환원반응 결과를 보면  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Mn, Fe, Co}$ ) 복합산화물에서  $\text{LaMnO}_3$ 는 산소 0.5 mole 즉  $1e^-/\text{mole}$ 이 환원되어 최종생성물( $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ )로 되는 반응이나,  $\text{LaFeO}_3$ 는 산소 1.5 mole이 반응하여  $3e^-/\text{mole}$ 의 환원반응인 반면,  $\text{LaCoO}_3$ 의 경우는  $1e^-/\text{mole}$  (산소 0.5 mole)이 환원되는 제 1단계 환원반응과  $2e^-/\text{mole}$  (산소 1 mole)이 환원되는 제 2단계 반응이 진행되어 전체적으로  $3e^-/\text{mole}$ 이 환원되는 반응이 된다. 따라서 이러한 여러 가지 환원반응 형태가 나타나는 결과는 perovskite형 복합산화물에서 금속과 산소의 결합에너지와 환원전위 및 금속 자체의 특성 등이 복합적으로 나타나는 결과로 생각되며, 특히 전이금속의 특성에 의한 것으로 판단된다<sup>15,16</sup>.

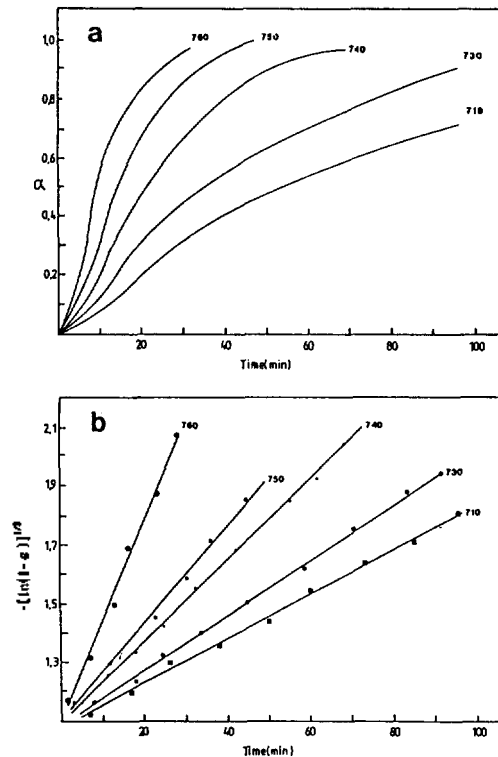


Fig. 4. Reduction kinetics at  $719 \sim 769^\circ\text{C}$  (a) and linear plots (b) of  $-\ln(1-\alpha)^{1/3}$  vs.  $t$  for the second reduction stage of  $\text{LaMnO}_3$ .

**재산화반응.** TPR 실험에서 얻은 환원된 시료를 공기 중에서 재산화시켜 perovskite 구조의 복원 및 산소량과 환원반응의 영향을 보기 위하여 환원반응으로 얻은 최종생성물( $\text{LaCoO}_{1.5}=\text{La}_2\text{O}_3+\text{Co}$ )을 agate mortar로 충분히 갈아준 후 공기 중  $1000^\circ\text{C}$ 에서 24시간 가열하여 재산화시킨 후, XRD 분석결과 perovskite 구조가 복원됨을 확인하였으며(Fig. 3(c)), TPR 결과(Fig. 3(b))에 의하면 산소량은  $\text{LaCoO}_{2.95}$ 로 합성된 시료의 산소량( $\text{LaCoO}_{3.0}$ )보다는 적게 나타났다. 이는 재산화과정이 공기 중에서 이루어졌으며, 또한 소성온도가 합성시 소성온도보다 높았기 때문에 산소결핍이 생긴 것으로 판단된다.

또한 환원반응은 2단계로 제 1단계 환원반응은  $270\sim 400^\circ\text{C}$  까지 진행되며, 제 2단계 환원반응은  $540\sim 690^\circ\text{C}$  까지로 약간 높은 온도범위에서 진행된다.

**반응속도론적.** 등온가열 방법(isothermal method)에 의한 반응속도론적 연구는  $\text{LaBO}_3$  (B=Mn, Fe, Co) 복합산화물의 perovskite 구조가 분해되는

마지막 환원단계에서 수행하여,  $\text{LaMnO}_3$ 의 경우는 S자형의 등온곡선( $719\sim 960^\circ\text{C}$ )을 얻었으며(Fig. 4(a)), 여러 가지 환원반응 모델에<sup>16</sup> 대입한 결과 핵생성 모델인 Avrami-Erofeev 식을 따르며(Fig. 4(b)), 이 식으로부터 구한 활성화에너지 값은  $119\text{ kcal/mole}$ 이며,  $\text{LaFeO}_3$ 의 경우는  $873\sim 930^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 수행하여 3차원 확산모델이 Ginstling-Brounshtein 식을 얻었으며(Fig. 5), 이 식으로부터  $85.7\text{ kcal/mole}$ 의 활성화에너지 값을,  $\text{LaCoO}_3$ 는  $510\sim 560^\circ\text{C}$  까지 조사하여 S자형의 등온곡선(Fig. 6)으로부터  $27.8\text{ kcal/mole}$ 의 활성화에너지 값을 얻었다 (Table 5).

이상의 결과에 의하면  $\text{LaBO}_3$  (B=Mn, Fe, Co) 복합산화물의 환원반응 개시온도는  $\text{LaMnO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCoO}_3$ 의 순으로 낮아지는 열적 안정성의 경향을 보이며, 이는  $\text{Mn}^{4+} < \text{Fe}^{4+} < \text{Co}^{4+}$ 의 불안정성과 관련됨을 알 수 있다. 또한 활성화에너지 값

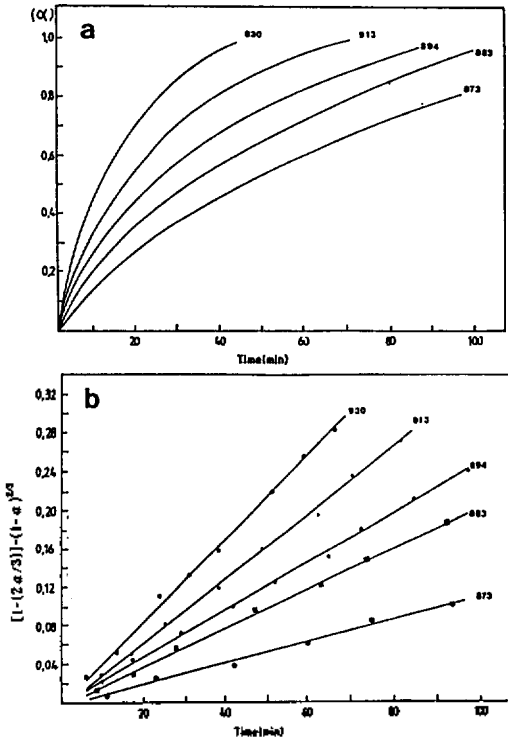


Fig. 5. Reduction kinetics at  $873\sim 930^\circ\text{C}$  (a) and linear plots (b) of  $[1 - (2\alpha/3)] - (1 - \alpha)^2/3$  vs.  $t$  for the second reduction stage of  $\text{LaFeO}_3$ .

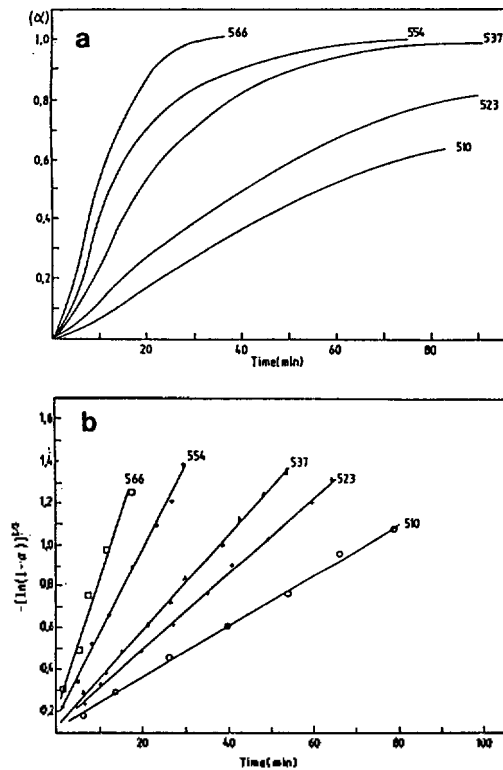


Fig. 6. Reduction kinetics at  $510\sim 566^\circ\text{C}$  (a) and linear plots (b) of  $-\ln(1 - \alpha)^2$  vs.  $t$  for the second reduction stage of  $\text{LaCoO}_3$ .

Table 5. Kinetic parameters for the reduction of  $\text{LaBO}_3$  (B=Mn, Fe, Co)

| Sample                | First stage<br>$E_a$ (kcal/mole) | Procoefficient<br>$\ln A$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) |
|-----------------------|----------------------------------|---|
| $\text{LaMnO}_{3.16}$ | 119                              | 56  |
| $\text{LaFeO}_{3.17}$ | 85.7                             | 30.5  |
| $\text{LaCoO}_{3.0}$  | 27.8                             | 19.0  |

역시 열적 안정성의 순과 같이  $\text{LaCoO}_3$ 가 가장 낮은 것으로 조사되었다.

### 결 론

여러 가지 합성방법 중 citrate sol-gel법이 쉽고 간편한 방법으로 이 방법에 의해 합성된 복합산화물의 산소화학양론은  $\text{LaMnO}_{3.16}$ ,  $\text{LaFeO}_{3.17}$ ,  $\text{LaCoO}_{3.0}$ 으로 수소반응 분위기에서의 TPR 결과에 의하면 이들 산화물의 환원반응은  $\text{LaMnO}_{3.16}$ 와  $\text{LaFeO}_{3.17}$ 의 경우 제 1단계 환원반응은 과잉의 산소가 이탈되는 과정이고, 제 2단계 환원반응은  $\text{LaMnO}_{3.0}$ 의 경우  $1 e^-/\text{mole}$ ,  $\text{LaFeO}_{3.0}$ 는  $3 e^-/\text{mole}$ 이 환원되는 반응인 반면,  $\text{LaCoO}_3$ 의 경우는 제 1단계에서  $1 e^-/\text{mole}$ 이 환원되고 제 2단계 반응에서  $2 e^-/\text{mole}$ 이 환원되어 전체적으로  $3 e^-/\text{mole}$ 이 환원되는 반응으로 전이금속에 따라 상이한 결과를 보였으며,  $\text{LaMnO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCoO}_3$ 의 열적 안정성의 순서를 보였다.

### 인 용 문 헌

- Voorhoeve, R. J. H.; Johnson, D. W. *Science* **1977**, *195*, 827.
- Shimizu, T. *Chme. Lett.* **1980**, *1*.
- Voorhoeve, R. J. H.; Remeica, J. P.; Trimble, L. E. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1976**, *3*, 272.
- Yao, Y. F. Y. *J. Catal.* **1975**, *36*, 266.
- Gallagher, P. K.; Jonson, D. W.; Schrey, F. *Mat. Res. Bull.* **1974**, *1*, 1345.
- Courty, Ph.; Ajot, H.; Marcilli, Ch.; Delmon, B. *Power Technol.* **1973**, *7*, 21.
- Tofield, B. C.; Scott, E. R. *J. Solid State Chme.* **1974**, *10*, 183.
- Voge, E. M.; Jonson, D. W.; Gallagher, P. K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1977**, *60*, 31.
- Wachowski, L.; Zielinski, S.; Burewicz, A. *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **1980**, *104*, 141; **1981**, *106*, 217.
- Tascon, J. M. D.; Pierro, J. L. G.; Tejuca, L. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1985**, *81*, 2399.
- Pirro, J. L. G.; Tascon, J. M. D.; Tejuca, L. G. *J. Catal.* **1984**, *89*, 209.
- Klabunde, B. J.; Scherwood, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 855.
- Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G. *J. Appl. Surf. Sci.* **1988**, *31*, 301.
- Sis, L. B.; Wirtz, G. P. *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*(12), 5553.
- Lan, D. I.; Veal, B. W. *Phys. Rev. B.* **1980**, *22*(12), 22.
- Kojima, I.; Adachi, H.; Yasumori, I. *Surf. Sci.* **1983**, *130*, 50.
- Hurst, N. W.; Gentry, S. J.; Jones, A.; Mcnicol, B. D. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1982**, *24*(2), 233.