

치환된 LaFeO_3 의 환원반응성에 대한 연구

전현표, 이상범*

배재대학교 자연대학 화학과

Study on the reducibility of substituted LaFeO_3

Jeon, Hyun-Pyo and Lee, Sang-Beom*

Dept. of Chemistry, Paichai University Taejeon 302-735, Korea

요 약

LaFeO_3 복합산화물과 부분 치환한 LaFeO_3 복합산화물을 Citrate와 Cyanide 공침법으로 합성하여 공기중에서 850°C 로 24시간동안 열처리해 제조방법에 의한 영향을 비교하였다. XRD와 IR의 결과에 의하면, 합성된 산화물은 Orthorhombic의 Perovskite구조를 나타냈으나 B자리에 0.5mol의 Cu가 치환된 복합산화물은 단일상을 얻지 못하였다. 또한, 이들 산화물의 환원반응은 치환하지 않은 $\text{LaFeO}_{3.17}$ 복합산화물은 2단계 반응인 반면에 치환한 복합산화물은 3단계 반응으로 Dopant에 의한 새로운 환원단계가 존재함을 알았다.

Abstract

LaFeO_3 and substituted LaFeO_3 mixed oxides were prepared by Citrate and Cyanide method in air $850^\circ\text{C}/24\text{h}$. These oxides of orthorhombic perovskite were characterized by XRD and IR, but substituted LaFeO_3 with 0.5mol Cu at B site was not obtained single phase. Also, reduction reaction of un-substituted $\text{LaFeO}_{3.17}$ were two steps but each site substituted oxides were three steps reactions. These means that new readduction step of each site substituted oxides were attributed to dopant.

1. 서 론

Cubic형의 perovskite 구조는 cube 모서리, 면대각선 또는 입방체 대각선에 다른 원자를 치환하면 distortion이 일어나 Tetragonal, Orthorhombic, 또는 Rhombohedral의 단위세포를 만들게 된다. Distortion에 기여하는 인자는 여러 가지가 있다. 예를 들면, 이온의 크기, 공유결합성, Jahn-Teller effect 및 비화학양론, 등을 들 수 있다. 특히, perovskite형 복합산화물의 물리화학적 성질 및 촉매기능은 전이금속의 전자상태와 금속-산소간 결합에너지에 의존하며, 주로 산소의 비화학양론적 구조와 A 또는 B 자리의 양이온 결합에 의해 영향을 받는다¹⁻⁸⁾. 따라서, A 자리의 양이온이 +2가인 복합산화물의 경우 산소의 결합이 생겨 산소에 의한 비화학양론적 복합산화물의 촉매성에 영향을 줄 것으로 예상된다.

R. Voorhoeve⁹⁾에 의하면 perovskite산화물의 산화-환원과정은 반응물에 의해 산화물 표면으로부터 격자산소의 이탈에 의해 산화-환원반응이 계속되는 intrafacial catalysis와 산소표면이 반응분자와 전이착물을 형성하여 화학반응이 일어나는 suprafacial catalysis¹⁰⁾로 분류할 수 있다. 그러므로 복합산화물의 촉매성은 반응분위기에서의 산화-환원반응과 관계가 있고 또한 출발물질의 비화학양론이 산화-환원반응에 관여하기 때문에 perovskite형 복합산화물의 환원반응과 비화학양론의 관계를 연구하는 것은 매우 중요한 의미를 갖는다. 특히 시료의 화학양론적 조성은 제조방법에 따라 달라지기 때문에 제조방법과 시료의 화학양론 및 환원반응의 관계를 체계적으로 연구할 필요성이 있다. 또한 perovskite형 복합산화물의 촉매성과 환원성은 B자리 금속의 전자구조에 의해 달라지기 때문에 이들 금속의 전자상태에 따른 환원반응을 연구하는 것도 복합산화물의 물성을 이해하는데 도움을 주게 된다. 따라서 본 연구에서는 LaFeO_3 와 A 자리를 치환한 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$, B 자리를 치환한 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) 복합산화물을 제조하여 이들의 산소 비화학양론과 열적 안정성에 대하여 조사하여 복합산화물이 수소 분위기에서 어떤 반응경로로 환원되는지 종합적으로 조사하고자 한다.

2. 실험

2-1 시료의 제조 및 확인

시료의 제조방법에 의한 산소량과 열적 안정성의 영향을 조사하기 위하여 LaFeO_3 를 Citrate¹¹⁾

와 Cyanide 공침법¹²⁾을 이용하여 합성하였다. Cyanide법으로 제조한 LaFeO₃는 열분석(TG, France Setaram, TG-92)결과에 의하면 Perovskite의 상이 형성되는 최적 온도는 650°C이었다. 이 온도에서 6시간동안 열처리하여 산소과잉의 LaFeO_{3.18}을 얻었다. 한편, Citrate법으로 제조한 LaFeO₃는 공기중에서 850°C로 24시간동안 열처리하여 산화성의 LaFeO_{3.17}을 얻었다. Cyanide방법으로 제조된 시료의 산소량과 열적 안정성(1단계: 330-500°C, 2단계: 800-1130°C)은 Citrate법에 의해 합성된 시료의 환원반응(1단계: 290-580°C, 2단계: 690-1040°C)과 거의 일치하고 있다. 따라서, 본 실험의 LaFeO₃ 복합산화물에 A와 B의 각 자리를 Sr과 Cu로 부분 치환한 La_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃, LaFe_{1-x}Cu_xO₃(x=0.1, 0.3, 0.5) 복합산화물의 합성은 시료의 소성온도가 Cyanide방법으로 제조한 경우보다는 다소 높긴 하지만 산소량과 열적 안정성의 차이가 없고 또한 이전의 LaMnO₃의 합성법¹³⁾과 동일하게 하기 위하여 Citrate공침법을 이용하였으며 이들 치환된 산화물 역시 공기중에서 850°C로 24시간동안 열처리하여 합성하였다. 이상의 방법으로 합성한 시료의 구조는 XRD(Japan, Rikaku RTP 30RC, Rotaflex)와 IR(Japan, Shimadzu IR-435)로 확인하였다.

Fig. 1의 XRD결과에 의하면, 합성한 LaFeO₃와 부분 치환한 LaFeO₃ 복합산화물은 orthorhombic의 perovskite 구조(Table 1)임을 확인하였다. 또한, 이들 시료의 격자부피는 LaFeO₃에 비하여 Sr과 Cu가 치환됨에 따라 증가하였는데, 이는 La³⁺(132pm)와 Fe³⁺(69pm)의 이온 반지름보다 dopant(Sr²⁺: 144pm, Cu²⁺: 87pm)의 이온 반지름이 더 크기 때문이다(Table 2).

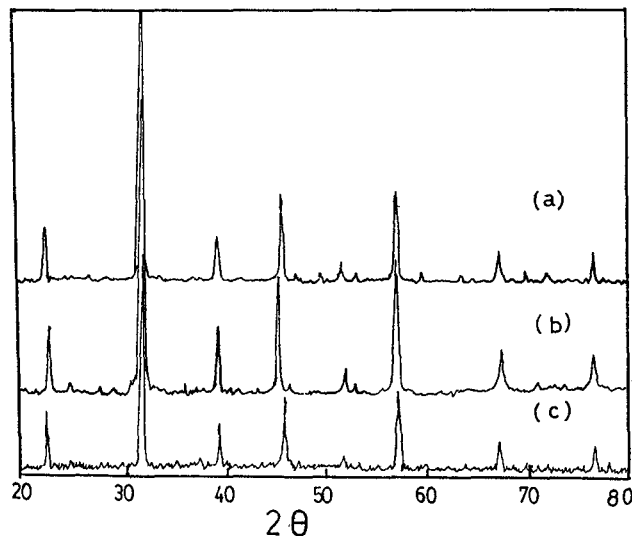


Fig. 1. XRD patterns of LaFeO₃ and Substituted LaFeO₃.

(a) LaFeO₃ (b) La_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃ (c) LaFe_{0.9}Cu_{0.1}O₃

Table 1. Comparison of XRD patterns(d-values)

hkl	LaFeO _{3.0} *	LaFeO ₃	La _{0.9} Sr _{0.1} FeO ₃	LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃
002	3.929	3.941	3.934	3.883
020	2.778	2.781	2.779	2.777
022	2.269	2.270	2.266	2.275
004	1.965	1.964	1.964	1.963
114	1.757	1.753	1.753	1.758
204	1.603	1.604	1.604	1.604
224	1.389	1.388	1.389	1.390
332	1.242	1.245	1.242	1.242

* Reference JCPDS card 15-148(Orthorhombic)

Table 2. Lattice parameters and Lattice volume of substituted LaMnO₃.

Sample	Lattice parameters(Å)		Reduced lattice volume(Å ³)
	a	c	
LaFeO ₃	5.54	7.84	241.93
La _{0.9} Sr _{0.1} FeO ₃	5.55	7.86	243.42
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	5.55	7.80	242.42

S. Komonicki 등¹⁴⁾은 A 자리가 치환된 La_{1-x}Ca_xFeO₃에서 x=0.5mol 치환된 La_{0.5}Ca_{0.5}FeO₃는 orthorhombic 구조에서 Cubic 구조로 상전이 한다고 보고하였으며, 또한 본 연구실의 이전 실험결과에서도 B 자리가 치환된 LaMn_{1-x}Cu_xO₃의 경우 x=0.5mol인 경우 hexagonal 구조에서 orthorhombic 구조로 상전이가 일어났다. 그러나, 본 연구의 결과¹³⁾에 의하면 B 자리에 Cu가 0.5mol 치환된 LaFe_{0.5}Cu_{0.5}O₃는 perovskite의 단일상이 얻어지지 않았다.

2-2 장치 및 방법

시료의 산소 화학양론 및 열적 안정성에 대한 실험은 이전의 실험과 동일하게 고감도의 vacuum microbalance를 사용한 TPR방법을 사용하였다. 환원반응은 0.5mL의 석영도가니에 약 100mg의 시료를 취하여 10⁻⁶ torr의 고진공으로 2시간 유지하면서 반응이 시작하기 전의 200 °C의 온도로 사전 가열한 후, 수소기체를 300mmHg가 되도록 주입하여 일정한 승온속도로 가열하여 환원하였다. 환원반응에 사용된 microbalance는 최대 허용중량 1g이며 감도는 약 0.5mV/mg으로 10⁻⁵g의 정밀도를 지니고 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산소의 화학량론

수소 분위기에서의 TPR결과(Fig. 2과 Fig. 3)에 의하면, LaFeO₃의 환원반응이 종결되었을 때의 최대 무게 감소량(%)은 12.3%로 이론적 감소량인 9.9%보다 많다. 따라서, 제조한 시료는 모두 과잉의 산소를 함유하는 산화성 비화학량론적 복합산화물임을 알 수 있었으며 계산에 의하면 산소 화학양론은 LaFeO_{3.17}로 산화성 비화학양론을 이루고 있다.

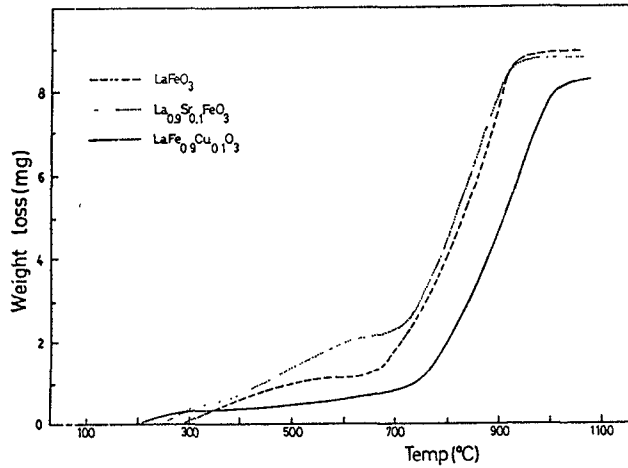


Fig. 2. TPR of substituted LaFeO₃ in 300mmHg H₂.

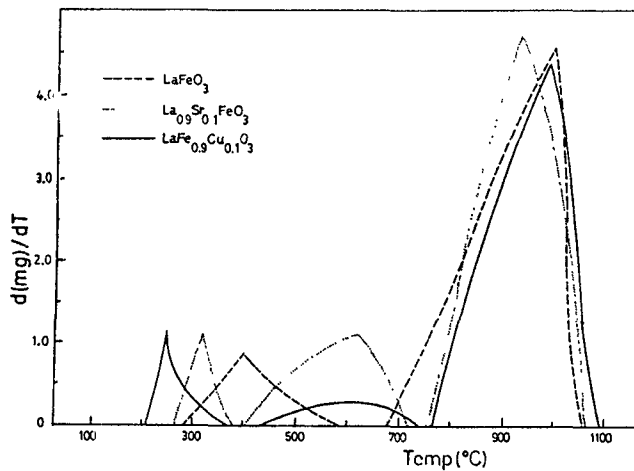


Fig. 3. DTG of Substituted LaFeO₃.

L. Wachowski 등^{15, 16})이 보고한 $\text{LaFeO}_{3.22}$ 의 화학양론과는 차이가 있었으나 J. Tascon 등¹⁷)이 보고한 $\text{LaFeO}_{3.18}$ 과는 거의 일치하고 있다. 한편, B. Tofield 등¹⁸)은 $\text{LaFe}(\text{CN})_6$ 를 1100°C 에서 열분해하여 화학양론적 $\text{LaFeO}_{3.0}$ 이 얻어진다고 보고하였다. 이들 산화물은 모두 공기중에서 열분해하여 얻어진 결과로 소성온도의 차이로 인한 산소량이 차이가 생긴 것으로 생각된다. 한편, 특정 자리를 치환시킨 복합산화물에서 B 자리를 0.3mol 치환시킨 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ 의 경우 이론적 무게 감소량보다 적은 결과를 나타냈지만, 치환한 나머지의 다른 복합산화물은 이론적 감소량보다 많은 무게감소로 산화성 비화학양론이 이루어짐을 알 수 있다.

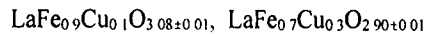
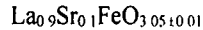
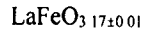
산소의 화학양론은 다음과 같은 식을 이용하여 환원반응이 종결되었을 때의 최대 무게 감소량으로부터 구할 수 있으며 승온속도에 무관하게 일정한 값을 갖는다.

$$y(\text{in } \text{ABO}_{3+y}) = \frac{W_T - W_I}{W_s} \times 15.9994$$

W_T : 온도 T에서의 무게 감소량, W_I : 이론적 무게 감소량

W_s : 사용한 시료의 무게

따라서, 본 연구에서 제조한 복합산화물의 산소 화학양론은 다음과 같았다.



3-2. 환원반응

시료의 환원정도는 환원반응중의 질량감소를 무소감소량(mg 혹은 %) 또는 electron/mol로 표현한다. $1e/\text{mol}$ 은 산소 0.5mol에 해당하는 양으로 다음과 같은 관계를 이용하여 계산할 수 있다.

$$\text{무게 감소량 \%} = \frac{W_T}{W_s} \times 100$$

$$\text{electron/mol} = \frac{W_T}{W_I}$$

여기서, W_I 은 산소 0.5mol에 해당하는 이론적 무게 감소량이다.

Fig. 2와 3의 TPR결과에 의하면, 치환하지 않은 LaFeO_{3.17} 복합산화물은 Table 3과 같이 2단계 환원반응으로 반응이 진행된다.

Table 3. Reduction temperature intervals of substituted LaFeO₃.

Sample	1st step (K)		2nd step (K)		3rd step (K)	
	T _i	T _f	T _i	T _f	T _i	T _f
LaFeO _{3.17}	290	580	690	1040	-	-
La _{0.9} Sr _{0.1} FeO _{3.05}	260	360	420	710	760	1040
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O _{3.08}	220	370	650	740	770	1080

제1단계 환원반응은 290℃에서 시작하여 580℃까지 진행하며, 약 0.34 e/mol(무게감소량 1.13%)이 환원되는 반응이다. 무게 감소량에 의한 1단계 환원반응 후의 조성을 살펴보면 과잉의 산소가 이탈되어 화학양론적 LaFeO_{3.0}을 이루는 환원단계로 J. Tascon¹⁷⁾의 연구에 따르면, 출발 시료 속에 존재하는 약 34%의 Fe⁴⁺가 Fe³⁺로 환원되는 단계라고 생각된다. 제1단계 환원반응 후 생성된 중간생성물 LaFeO_{3.0}은 출발물질의 짙은 노랑색보다 밝은 노랑색으로 XRD분석 결과(Fig. 4)에 의하면 perovskite 구조가 유지되고 있음을 알 수 있다.

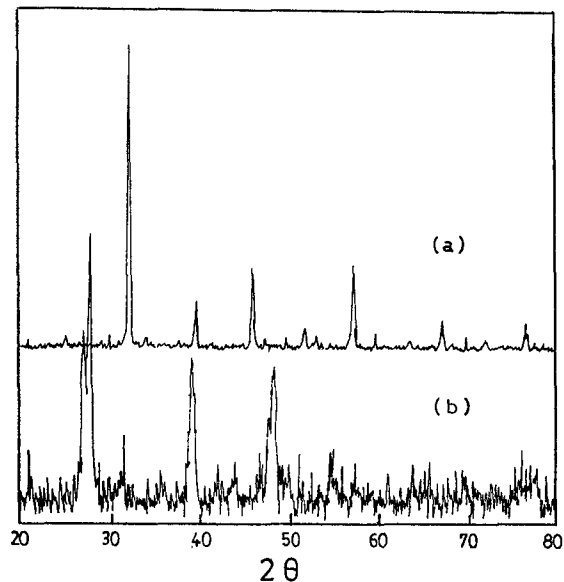


Fig. 4. XRD patterns of LaFeO₃.

(a) Reduction products at 450℃ (b) TPR product

제2단계의 환원반응은 580~690℃까지 약 100℃ 온도범위에서 질량 감소가 거의 없는 안정한 상으로 존재하다가, 690℃에서 시작하여 1040℃까지 진행되는 반응으로 이 단계의 환원반응에서는 3e⁻/mol(무게 감소량 11%, 산소 1.5mol)이 환원되어 최종 생성물인 La₂O₃와 금속 Fe가 생성된다. 최종생성물의 XRD분석 결과는 출발물질의 상과 다른 perovskite구조가 분해된 새로운 상이 형성됨을 볼 수 있으며 또한 IR 스펙트럼(Fig. 5)에 의해서도 La₂O₃의 스펙트럼^{19, 20)}이 나타남을 알 수 있다.

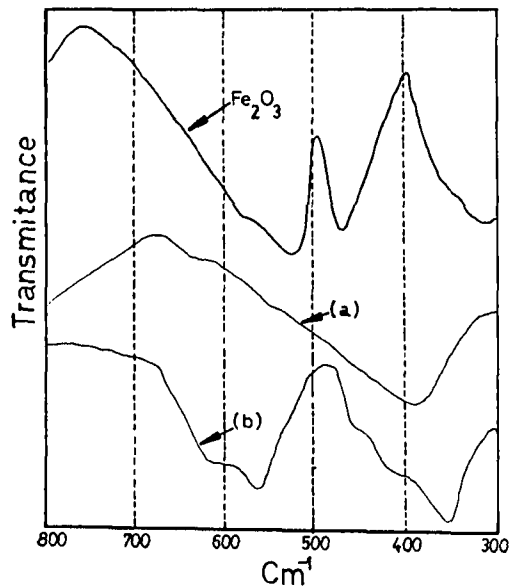


Fig. 5. IR spectra of LaFeO₃.

(a) As-prepared (b) Reduced at 1000℃

제2단계 환원반응에서 최대 무게감소량이 11%이므로 Table 4에서와 같이 화학량론적 LaFeO_{3.0}에서 산소 1.5mol이 환원된 LaFeO_{1.5}의 조성이 됨을 알 수 있다. 따라서 LaFeO_{3.17} 복합산화물의 각 단계 환원반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.

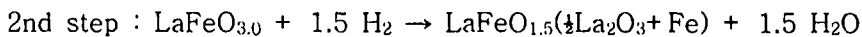
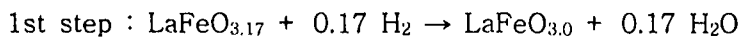
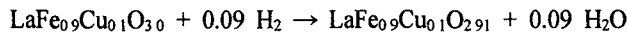
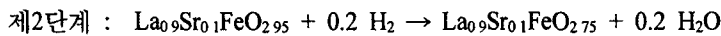
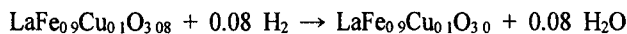
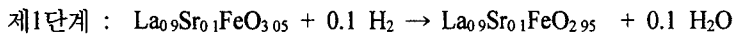


Table 4. Extend of reduction(e⁻/mol) of substituted LaFeO₃.

sample	Reduction steps*		
	1st step	2nd step	3rd step
LaFeO _{3.17}	0.34(1.13)	3.00(11.0)	-
La _{0.9} Sr _{0.1} FeO _{3.05}	0.20(0.81)	0.41(1.62)	2.65(10.8)
LaFe _{0.9} Cu _{0.1} O _{3.08}	0.16(0.47)	0.18(0.16)	2.82(9.28)

* () : weight loss %

특정 자리를 부분 치환시킨 복합산화물 LaFeO₃의 환원반응에서 A 자리를 Sr로 치환한 La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{3.05}는 3단계 환원반응으로 제1단계 환원반응(0.2e⁻/mol, 0.81%)은 260~360℃까지 진행하였으며, 중간생물질의 조성은 La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.95}로 Charge balance²¹⁾에 의해 계산하면 Fe의 산화상태가 Fe⁴⁺에서 Fe³⁺로 환원되는 반응임을 알 수 있다. 한편, B 자리가 0.1mol의 Cu로 치환된 LaFe_{0.9}Cu_{0.1}O_{3.08} 경우도 3단계 환원반응으로 제1단계 반응은 220~370℃까지 진행하여 과잉의 산소가 이탈되어 화학양론을 이루는 반응단계로 약 0.16e⁻/mol(0.47%)이 환원되어 LaFe_{0.9}Cu_{0.1}O_{3.0}의 중간상이 얻어진다. 한편, 제2단계 환원반응은 La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{2.95}의 경우 420~710℃의 온도에서 반응하여 0.41e⁻/mol(1.62%)이 환원되는 반응이며, LaFe_{0.9}Cu_{0.1}O_{3.0}은 A 자리가 치환된 경우보다 높은 온도인 650℃에서 시작하여 740℃까지 반응하여 0.18e⁻/mol(0.16%)이 환원되는 반응이다. 즉, 특정 자리를 부분 치환시킨 LaFeO₃의 제1단계 및 제2단계 환원반응은 다음과 같다.



제2단계 반응 후 얻어진 중간물질에 대한 Fig. 6의 XRD 분석결과를 보면 perovskite 구조를 유지하고 있다. 따라서 특정 자리가 치환된 복합산화물의 제1단계 환원반응 후 생성된 중간상 역시 perovskite 구조가 유지되면서 산소가 이탈하는 반응단계임을 알 수 있다.

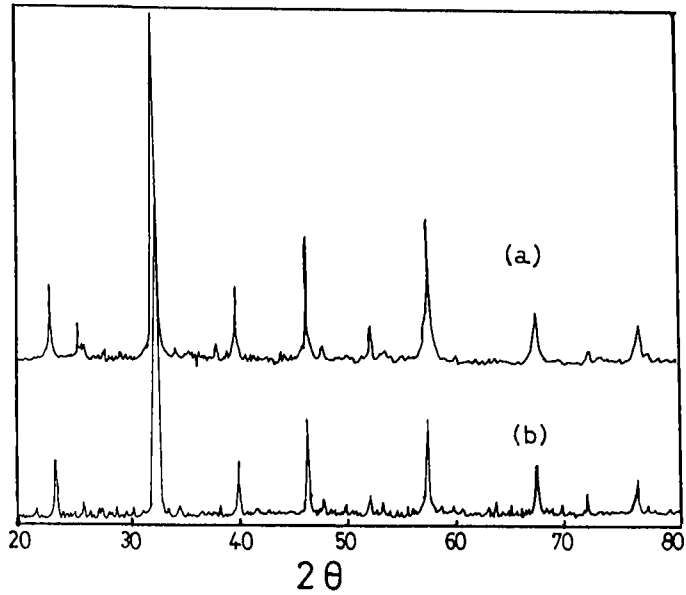


Fig. 6. X-ray patterns of reduction products obtained at 550°C.

(a) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3.05}$ (b) $\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3.08}$

한편, 이들 각 자리가 부분 치환된 산화물들은 제3단계 환원반응을 통해 최종생성물로 환원 되는데, XRD 결과를 보면 Fig. 7과 같이 perovskite 구조가 사라지고 새로운 상이 만들어진다.

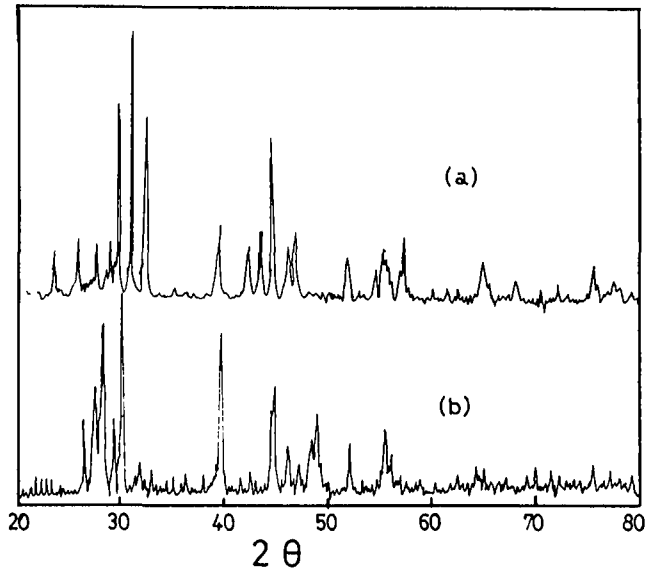


Fig. 7. X-ray patterns of TPR final products.

(a) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3.05}$ (b) $\text{LaFe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3.08}$

이상의 환원반응에 대한 결과를 종합하면, 치환하지 않은 LaFeO₃는 2단계 환원반응을 일으키며 A 자리나 B 자리를 치환시킨 LaFeO₃는 3단계 환원반응을 일으키고 치환한 복합산화물의 제2단계 환원반응의 정도는 치환한 dopant의 양과 일치하고 있다. 따라서 제2단계 환원반응은 낮은 산화상태를 갖는 dopant에 의해 유도되는 비정상적인 산화상태에서 정상적인 산화상태로 환원하는 단계로 볼 수 있다. 치환하지 않은 LaFeO_{3+y}는 모두가 산소과잉의 산화성 화학양론^{16, 19)}을 이루는 산화물로 이들의 제1단계 반응은 과잉의 산소가 이탈하여 화학양론을 이루는 반응단계인 반면에 제2단계 반응은 perovskite 구조가 분해되면서 LaFeO_{3.0}은 3e⁻/mol이 환원되어 La₂O₃와 금속 Fe로 되는 2단계 반응이다. 그러나 이들 산화물에 dopant가 특정 자리에 치환될 경우에는 새로운 반응단계가 생겼으며 이 새로운 반응단계의 환원반응까지는 perovskite 구조가 유지되면서 환원반응이 진행되고 이들 새로이 생긴 반응단계의 환원정도는 치환된 dopant의 양과 비슷한 경향을 보이고 있으므로 치환되지 않은 LaFeO₃의 2단계 환원반응이 특정 자리가 치환됨에 따라 3단계 반응으로 진행하다는 사실에서 dopant에 의해 반응단계가 결정된다는 결론을 얻을 수 있게 되었다.

참 고 문 헌

1. T.Nitamori, S.Kurihara and M.Misono, *J. Catal.*, 98, 221(1986).
2. T.Nitamori and M.Misono, *J. Catal.*, 93, 459(1985).
3. T.Nakamura, M.Misono and Y.Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 55, 394(1982).
4. T.Nakamura, M.Misono and Y.Yoneda, *J. Catal.*, 83, 151(1983).
5. H.Obayashi and T.Kudo, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1568(1980).
6. J.B.Goodenough and J.M.Longo, *Landolt-Bornstein New series*, Vol 4, pp 126-314, Springer-Verlag, Berlin and New York, 1970.
7. G.Greaves, A.J.Jacobson, B.C.Tofield and B.E.F.Fender, *Acta Cryst. B.*, 312, 641(1975).
8. B.C.Tofield, G.Greaves and B.E.F.Fender, *Mat. Res. Bull.*, 10, 737(1973).
9. R.J.H.Voorhoeve, *Advanced Materials in catalysis*, chap. 5, Academic press, New York 1977.
10. R.J.H.Voorhoeve, J.P.Remeica and L.E.Trimble, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 272, 3(1976).

11. Ph. Courty, H.Ajot, Ch.Marcilli and B.Delmon, Powder Technol., 7, 21(1973).
12. P.K.Gallagher, Mat. Res. Bull., 3, 225(1968).
13. Sang B. Lee and Hyun P. Jeon, J. Nat. Inst. Paichai Univ., in press
14. S.Komonicki, L.Fournes, J.C.Grenier, J. Mat. Res. Bull., 16, 967(1981).
15. L.Wachowski, S.Zielinski and A.Burewicz, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 104, 141(1980).
16. L.Wachowski, S.Zielinski and A.Burewicz, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 106, 217(1981).
17. J.M.D.Tascon, J.L.G.Pierro and L.G.Tejuca, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 81, 2399(1985)
18. B.C.Tofield and W.R.Scott, J. Solid State Chem., 10, 183(1974).
19. T.Nakamura, G.Petzow and L.J.Gauckler, Mat. Res. Bull., 14, 649(1979).
20. M.Crespin, P.Levitz and L.Gatineau, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 2, 79, (1983).
21. E.M.Vogel, D.W.Johnson, Jr. and P.K.Gallgher, J. Am. Ceram. Soc., 60, 31(1977).