

용액연소법으로 제조한 LaFeO_3 의 XPS 특성

황 연[†] · 강대식 · 박미혜 · 조성백*

서울산업대학교 신소재공학과, 친환경소재제품인력양성센터
*한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부

X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of LaFeO_3 Powders Synthesized by Solution Combustion

Yeon-Hwang[†], Dae-Sik Kang, Mihye Park and Sung-Baek Cho*

Department of Materials Science & Engineering, Eco-Product & Materials Education Center,
Seoul National University of Technology, Seoul 139-743

*Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Minerals & Materials Processing Division, Daejeon 305-350

(2008년 5월 17일 접수 : 2008년 6월 11일 채택)

Abstract LaFeO_3 powders were synthesized using a method involving solution combustion, and the surface properties of these powders were examined by x-ray photoelectron spectroscopy. As the amount of fuel increased during the synthesis, the LaFeO_3 powders became amorphous with a large plate-like shape. It was found that the O 1s spectra were composed of two types of photoelectrons by deconvoluting the spectra. Photoelectrons with higher binding energy come from adsorbed oxygen (O^-) whereas those with lower energy come from lattice oxygen (O^{2-}). The ratio of adsorbed and lattice oxygen increased as the ratio of the fuel and nitrate (Φ) increased. The binding energy of both types of oxygen increased as Φ increased due to the formation of carbonates.

Key words X-ray photoelectron spectroscopy, LaFeO_3 , solution combustion synthesis, adsorbed oxygen.

1. 서 론

ABO_3 의 화학식을 갖는 페로프스카이트 구조 산화물은 매우 광범위하게 연구된 물질이다. 여기서 A 원소는 La, Sm과 같은 란타나이드 원소 또는 Sr, Ca, Ba와 같은 알칼리토류 원소이고, B 원소는 Fe, Co, Mn, Cr, Cu, V, Ti와 같은 전이금속과 귀금속이다. 특히 전이금속을 함유한(그 중에서도 Fe) 페로프스카이트 화합물은 넓은 범위에 걸친 결합구조 및 이와 관련된 특성을 나타내기 때문에 가스 센서¹⁻³⁾나 촉매^{4,5)}로서 응용이 연구되었다. 여기서 전자는 금속(특히 Fe 원자)에 더해지거나 제거되기가 용이하므로 금속 원소는 온도 및 산소분압에 따라서 몇 가지 전자가 상태로 존재할 수 있다. 원자결합은 A-site(여기서는 La 이온), B-site (Fe 이온) 등의 양이온 또는 산소 음이온 모두에서 결합으로 나타날 수 있다.

페로프스카이트 산화물 촉매는 일정한 조건에서 귀금속과 견줄만한 산화력을 가지므로⁶⁾ 최근 탄소의 연소 촉매로서 다양하게 연구되고 있다. 디젤 엔진의 경우 주 배출

물질은 질소산화물(NO_x)과 탄소가 주 성분인 입자상 물질(PM; particulate matter)인데, 내부 연소엔진에서 질소산화물이 생성되는 과정은 잘 파악되고 있는 반면에 입자상 물질에 대한 이해는 부족하다. 입자상 물질을 저감시키기 위한 방법 중의 하나로 DPF (diesel particulate filter)에 촉매필터를 사용하는 방법이 있는데, 촉매필터의 경우 공간 소비가 적고 배출 가스의 압력을 낮추는 장점이 있다. 예를 들어 $\text{LaCr}_{0.9}\text{O}_3$ 를 촉매로 사용하면 soot의 연소 온도가 460°C 로 낮아지며,⁷⁾ SiC 자체의 soot 연소 온도는 574°C 이지만 MoO_3 또는 여러 molybdate를 촉매로 첨가하여 soot의 연소 온도를 측정할 결과 CuMoO_x 가 가장 낮은 온도인 430°C 에서 soot를 연소시키는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

본 연구에서는 페로프스카이트 구조를 가지는 물질 중의 하나인 LaFeO_3 분말을 가격이 저렴한 금속 나이트레이트와 유기물을 연료로 하여 저온에서 높은 발열 반응으로 자전 연소하여 산화물을 얻는 방법인 용액연소법⁹⁾으로 제조하여 XPS 특성을 조사하였다. XPS를 이용한 표면 특성 평가는 각 구성 원소의 결합 에너지로부터 화학적 상태에 대한 정보를 제공한다. LaFeO_3 분말의 용액연소 합성 시 연료와 공기의 비율에 따른 O 1s, La 3d, Fe 2p 궤도 전자

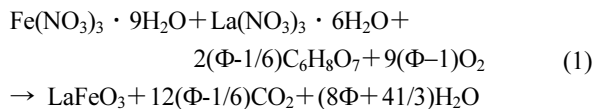
[†]Corresponding author

E-Mail : yhwang@snut.ac.kr (Y. Hwang)

의 결합에너지 및 흡착산소와 격자산소의 비율로부터 표면특성의 변화를 알아보았다. 산소의 1s 준위는 흡착 산소 및 격자 산소 등 두 개의 결합 에너지를 나타냈으며, 페로프스카이트 산화물의 촉매특성에 영향을 미치는 흡착 산소와 용액연소법으로 합성 시 첨가한 연료 양과의 관계를 연구하였다.

2. 실험 방법

용액연소법을 이용하여 LaFeO_3 분말을 합성하였다. 출발 원료로는 시약급 Fe 나이트레이트($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Riedel-deHaen)와 La 나이트레이트($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka) 및 시트르산($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Fluka)을 사용하였다. 각 원료의 혼합물 5 g을 증류수 5 mL에 넣고 교반하여 용해시킨 후 이를 핫플레이트에서 가열 하면 증류수가 증발되어 점성이 있는 액상으로 변화된다. 이를 400°C 로 유지된 전기로 안에서 10분간 반응시키고 공랭 하여 LaFeO_3 분말을 얻었다. 이때 자전연소 반응이 일어나는데 반응식은 다음과 같다.



여기서 연료가 되는 시트르산과 나이트레이트 원료(산화제)의 비율(Φ)을 $\Phi = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2$ 등과 같이 조절하여 분말을 제조하였다.

용액연소법으로 합성된 LaFeO_3 가 분말의 형상을 주사전자현미경(JEOL, JSM-6700F)으로 관찰하였다. 분말의 표면특성은 X-선 광전자 분광법(Physical Electronics, PHI-5800)으로 조사하였다. Al-K α 로부터 발생하는 단색광을 사용하여 통과에너지 58.70 eV, 에너지 분해능 0.48 eV, 간격 0.125 eV인 조건에서 스펙트럼을 얻었다. 전자에너지는 C 1s의 결합에너지를 기준으로 보정하였다. O 1s 피크를 구성하는 격자 산소와 표면흡착 산소의 비율은 다음과 같은 가우시안 함수를 이용하여 풀어내었다.

$$f(x) = \sum_{i=1}^2 A_i \exp[-B_i(x - C_i)^2] + (D_i x + E_i) \quad (2)$$

여기서 A 부터 E 는 상수이다. C 는 피크의 중심값을 나타내고, 뒤의 두 항, $(D_i x + E_i)$ 는 바탕선을 보정하기 위한 항이다. 흡착 산소와 격자 산소의 비율은 각 가우시안 피크를 적분하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

용액 연소법이란 유기물 연료와 산화제(여기서는 원료인 금속의 나이트레이트)의 비율(Φ)을 적절히 조절하여 고온으로 올리면 자전연소반응에 의하여 산화물 분말이 합성되는 공정으로서 식(1)에서 알 수 있듯이 연료와 산화제의 비율인 Φ 가 1일 때는 화학양론상태로 추가적인 산소의 공급이 없이 용액 연소 반응이 일어나며, $\Phi > 1$ 인 경우는 연료가 남게 되고 반대로 $\Phi < 1$ 인 경우는 연료가 부족하게 된다.^{9,10} Fig. 1은 용액연소법으로 400°C 에서 합성된 LaFeO_3 분말의 XRD 패턴인데,¹¹⁾ $\Phi = 0.8$ 인 경우 결정성이 뚜렷하게 나타났으며 LaFeO_3 상으로 합성되었음을 알 수 있다. Φ 가 증가 할수록 결정화가 진행

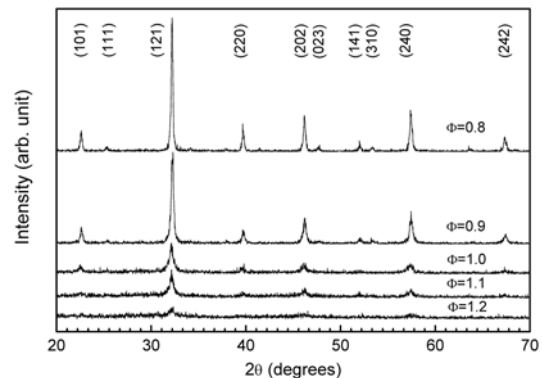


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LaFeO_3 powders synthesized by solution combustion.

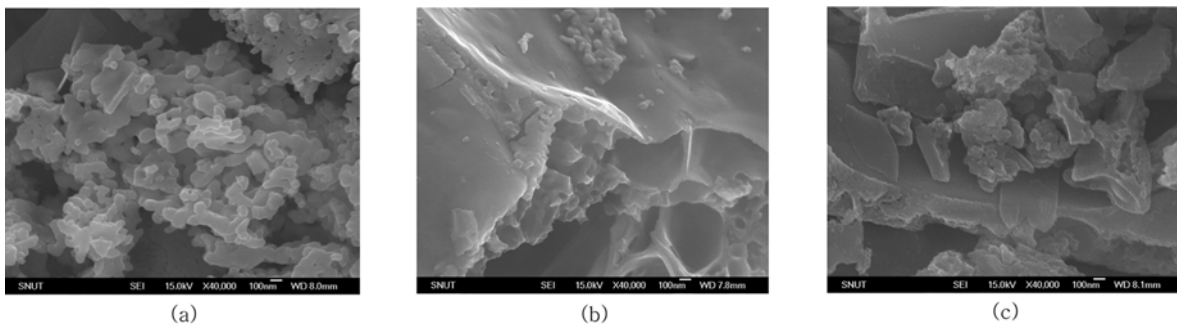


Fig. 2. SEM photographs of as-synthesized LaFeO_3 powders. (a) $\Phi = 0.8$, (b) $\Phi = 1.0$ and (c) $\Phi = 1.2$.

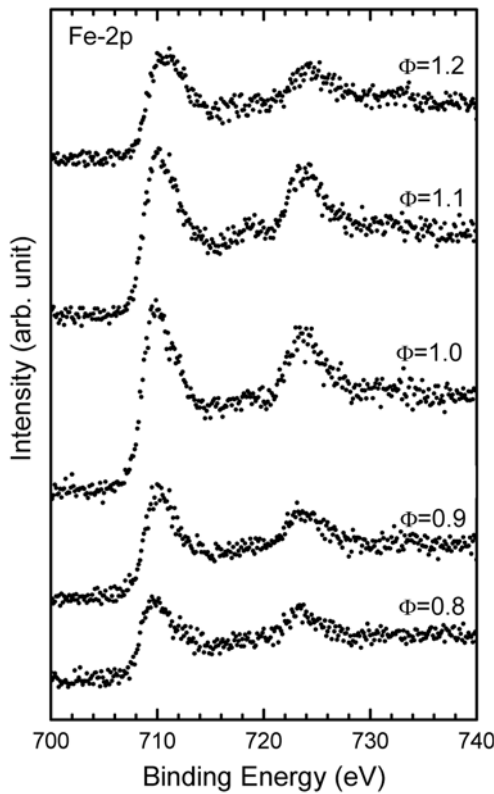


Fig. 3. Fe 2p core-level spectra of LaFeO₃ powders.

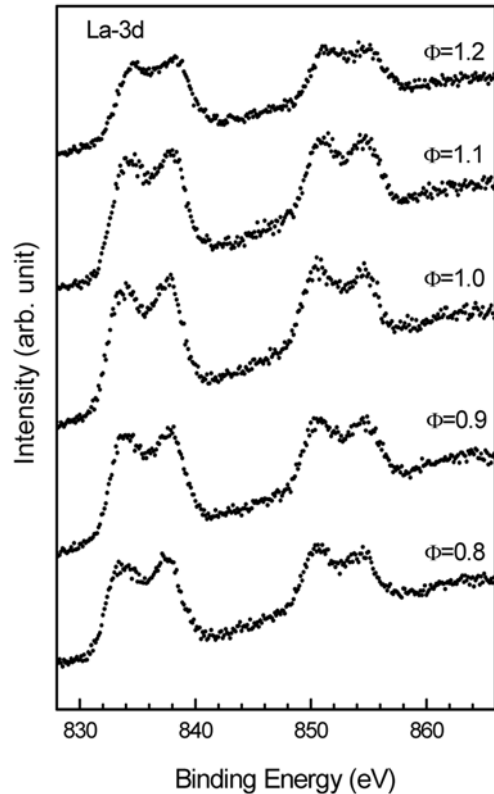


Fig. 4. La 3d core-level spectra of LaFeO₃ powders.

되지 못하며 $\Phi = 1.2$ 인 경우 회절 피크의 강도도 매우 낮았다. 용액 연소 반응에 대한 DTA 및 TG 실험 결과 Φ 값이 클수록 낮은 온도에서 자전 연소 반응이 시작되고 반응 후에 미연탄소를 많이 함유한다.¹¹⁾ 즉 연료가 많을수록 반응온도가 낮아지지만 충분한 연소를 일으키지 못하여 과량으로 첨가된 연료를 모두 사용하지 못하는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 합성된 LaFeO₃ 분말의 SEM 사진이다. $\Phi = 0.8$ 인 경우 100 nm 크기의 작은 입자들이 가소결된 상태로 이루어진 것을 알 수 있다. 그 반면에 Φ 가 커질수록 작은 입자들의 수가 줄어들고 판상의 큰 입자가 관찰되고 있다. 즉 미반응 탄소함량이 증가할수록 LaFeO₃ 분말의 결정화가 저해되어 무정형의 판상으로 합성됨을 알 수 있다.

Fig. 3 및 Fig. 4는 합성된 LaFeO₃ 분말의 Fe 2p_{3/2} 및 La 3d_{5/2}, 3d_{3/2} 에너지 준위의 광전자 스펙트럼을 나타낸다. 각 피크의 결합에너지를 Table 1에 표시하였다. La 3d_{5/2}의 결합 에너지는 834 eV 근처로서 La₂O₃에서의 결합 에너지보다 비슷하거나 약간 작다.^{12,13)} Fe 2p_{3/2}의 결합 에너지는 710 eV 근처로서 이것 역시 Fe₂O₃에서의 결합 에너지보다 약간 작다.¹⁴⁾ 이는 La₂O₃가 Fe₂O₃와 결합하여 페로프스카이트 화합물을 형성함에 따른 것이다.¹⁵⁾

Fig. 5는 용액연소법으로 합성한 LaFeO₃ 분말의 O 1s

Table 1. Binding energies (eV) of Fe and La core levels of LaFeO₃ powders.

Φ	Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	La 3d _{5/2}	La 3d _{3/2}
0.8	709.7	723.6	833.9	850.7
0.9	709.9	723.8	833.9	850.7
1.0	709.9	723.6	834.0	850.7
1.1	710.1	723.8	834.1	850.8
1.2	710.4	724.0	834.4	851.1

에너지 준위를 보여준다. 두 가지의 산소 결합에너지가 나타나며, Φ 값에 따라 각 피크의 강도가 변함을 알 수 있다. 산화반응에 있어서 페로프스카이트 화합물의 활동도는 B_xO_y의 전이금속 산화물이 ABO₃의 페로프스카이트 구조로 변환됨에 따라 활동도가 증진 또는 감소하는 지에 따라 구분할 수 있고 주로 B-site의 원소에 의하여 결정된다.¹⁶⁾ LaFeO₃의 활동도는 Fe₂O₃ 보다 높은 물질로 알려져 있다.¹⁷⁾ B-site 양이온이 산소의 8면체를 이루고 있고 이들 8면체 사이에 A 이온이 자리한 페로프스카이트 구조에서 A/B-site의 양이온에는 다량의 산소 흡착이 가능하다. 전이금속을 포함하는 페로프스카이트 구조의 산화물을 승온시킴에 따라 두 가지 종류의 산소가 탈착되는 것으로 알려져 있는데,^{18,19)} 이들은 300~600°C의 낮은 온도에서 탈착되는 흡착 산소(α -형)와 600°C 이상

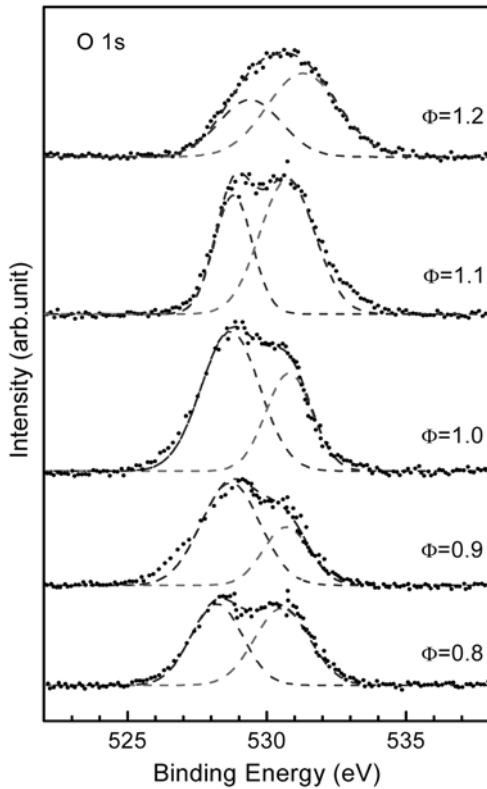


Fig. 5. O 1s core-level spectra of LaFeO₃ powders with deconvolutions of peaks.

Table 2. Binding energies (eV) of O core level of LaFeO₃ powders, and the ratio of adsorbed and lattice oxygen.

Φ	O 1s		Peak Area Ratio [Adsorbed]/[Lattice]
	Lattice (O ²⁻)	Adsorbed (O ⁻)	
0.8	528.3	530.4	1.010
0.9	528.7	530.7	0.445
1.0	528.8	530.8	0.555
1.1	528.8	530.8	1.646
1.2	529.4	531.2	2.690

의 온도에서 탈착되는 격자 산소(β-형)로 구분된다. α-형 산소는 산소 공공, 특히 표면에 존재하는 공공에 크게 의존하고, A-site의 치환 정도 및 B-site의 원소에 의존한다. 그 반면에 β-형 산소는 B-site의 원소의 종류에 직접적으로 관련되어 그 이온의 산화환원에 따른 원자가 상태에 의해 농도가 결정된다. La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}의 경우 α 및 β-형 산소의 탈착량은 1보다 훨씬 큰 표면 덮임율을 나타낸다고 보고된바 있는데,²⁰⁾ 이는 α 및 β-형 산소가 표면에만 흡착될 뿐만 아니라 격자 내부까지 들어가 있음을 의미한다. 흡착된 α-형 산소는 금속 이온에 약하게 결합되어 있으므로 XPS 스펙트럼에서 흡착 산소의 1s

전자의 결합에너지는 격자 산소보다 높게 나타난다.⁴⁾ 따라서 Fig. 5에서 보이는 두 가지 산소 피크에서 531 eV 근처의 높은 결합에너지의 피크는 흡착된 α-형 산소로부터 검출된 O 1s(O⁻)이고, 529 eV 근처의 낮은 에너지 피크는 β-형 격자 산소의 O 1s(O²⁻)이다.

흡착된 산소의 반응성은 격자를 이루는 산소에 비하여 매우 다르며, 이러한 흡착 산소가 산화반응에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ Fig. 5에 나타난 두 가지 피크의 면적을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 흡착 산소와 격자 산소의 비율은 Φ = 0.9일 경우 0.445로 가장 낮고, Φ가 증가할수록 흡착 산소의 양이 증가하여 Φ = 1.2일 때 흡착 산소와 격자 산소의 비율은 2.690으로 매우 높다. Φ가 클수록 무정형으로 되므로 격자가 뒤 틀려서 산소가 차지하는 공간이 넓어질수록 흡착 산소의 양이 증가하는 것으로 생각된다. 이와 같이 흡착 산소의 양이 많은 재료는 DPF와 같은 부품에서 우수한 촉매 특성을 보일 것으로 예상된다.

한편 흡착 및 격자 산소의 O 1s 전자의 결합에너지는 Φ가 높아질수록 모두 증가하고 있다. La은 공기 중에서도 쉽게 탄산염을 형성하므로 미연 탄소량이 증가함에 따라 탄산염의 양이 증가하고 이에 따라 O 1s의 결합 에너지가 증가하는 것으로 생각된다.²²⁾ 이는 탄산염에 의한 C 1s 에너지 준위인 288.4 eV의 결합 에너지가 발견되는 것으로 뒷받침 된다.

4. 결 론

용액연소법을 사용하여 LaFeO₃ 분말을 제조 한 후 광전자 분광법을 이용하여 표면 특성을 알아보았다. 연료의 비율이 높을수록 무정형 분말이 얻어지고 판상 형태로 합성되었다. O 1s 궤도의 에너지 준위로서 두 가지 결합 에너지가 나타났는데, 높은 결합에너지는 흡착 산소로부터 발생한 광전자이고 낮은 에너지는 격자 산소로부터 발생한 것이다. 두 가지 산소의 비율은 분말 합성 시 연료의 양에 따라 다른데, 흡착 산소와 격자 산소의 비율은 Φ = 0.9일 경우 0.445로 가장 낮고 Φ가 증가할수록 흡착 산소의 양이 증가하여 Φ = 1.2일 때 흡착 산소와 격자 산소의 비율은 2.690이었다. 또한 Φ가 높아지면 탄산염의 생성으로 인하여 O 1s의 결합에너지가 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 한국에너지자원기술기획평가원 에너지기술핵심진흥사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 환경부 환경기술인력양성지원사업으로 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. Y. Teraoka, H. Fukuda and S. Kagawa, Chem. Lett., **19**, 1 (1990).
2. T. Arakawa, H. Kurachi and J. Shiokawa, J. Mater. Sci., **20**, 1207 (1985).
3. H. Zhang, Y. Teraoka and N. Yamazoe, Chem. Lett., **14**, 665 (1985).
4. N. Russo, D. Fino, G. Saracco and V. Specchia, J. Catal., **229**, 459 (2005).
5. Y. Zhang-Steenwinkel, L. M. van der Zande, H. L. Castricum and G. D. Elzinga, Chem. Eng. Sci., **60**, 797 (2005).
6. M. Sadakane, T. Asanuma, J. Kubo and W. Ueda, Chem. Mater, **17**, 3546 (2005).
7. D. Fino, P. Fino, G. Saracco and V. Specchia, Chem. Eng. Sci., **58**, 951 (2003).
8. M.A. Hasan, M.I. Zaki, K. Kumari and L. Pasupulety, Thermochemica Acta, **320**, 26 (1998).
9. K. Deshpande, A. Mukasyan and A. Varma, Chem. Mater., **16**, 4896 (2004).
10. S. Specchia, A. Civera and G. Saracco, Chem. Eng. Sci., **59**, 5091 (2004).
11. D. S. Kang, T. K. Lee, Y. Hwang, K. H. Bae and S. B. Cho, Kor. J. Mater. Res., **17**, 382 (2007).
12. T. L. Barr, J. Phy. Chem., **82**, 1801 (1978).
13. J. F. Moulder, W. F. Stickle and P. E. Sobol, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1993
14. D. Briggs and M. P. Seah Ed., *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, (1983).
15. B. M. Reddy, P. M. Sreekanth, E. P. Reddy, Y. Yamada, Q. Xu, H. Sakurai and T. Kobayashi, J. Phys. Chem. B, **106**, 5695 (2002).
16. T. Seiyama, in Surface and Near-Surface chemistry of Oxide Materials, ed. J. No wotny and L. -C. Dufour, Elsevier, Amsterdam, (1988).
17. T. Seiyama, N. Yamazoe, K. Eguchi, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **24**, 19 (1985).
18. P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, G. Minelli, I. Petitti, P. Porta, G. Russo, and M. Turco, Appl. Catal., **B24**, 243 (2000).
19. T. Seyama, Catal. Rev.-Sci. Eng., **34**, 281 (1992).
20. N. Yamazoe, Y. Teraoka, T. Seiyama, Chem. Lett., **10**, 1767 (1981).
21. D. Fino, N. Russo, G. Saracco and V. Specchia, J. Catal., **217**, 367 (2003).
22. S. Ponce, M. A. Pena and J. L. G. Fierro, Appl. Catal. B: Environ., **24**, 193 (2000).