

수열법에 의한 CeO₂ 분말 합성

이규종 · 박병규 · 이태근 · 황 연 · 김철진* · 최성철**

서울산업대학교 재료공학과, *경상대학교 무기재료공학과
**한양대학교 세라믹공학과

Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Powder

K. J. Lee, B. K. Park, T. K. Lee, Y. Hwang, C. J. Kim* and S. C. Choi**

*Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of
Technology, Seoul 139-743, Korea*

**Department of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University,
Chinju Gyeongnam 660-701, Korea*

***Department of Ceramic Engineering, Hanyang University,
Seoul 133-791, Korea*

요 약

수열법을 이용하여 미세한 CeO₂ 분말합성에 대하여 연구하였다. Ce의 원으로는 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O를 사용하였고, 용매로 ethanol, deionized water, iso-propyl alcohol을 사용하였으며, 광화제로 NH₄OH와 KOH를 사용하였고 반응온도는 130°C로 하였다. 광화제로 NH₄OH를 사용하였을 경우 합성된 CeO₂ 분말은 구형이었으며, KOH를 사용하였을 경우는 육면체의 CeO₂가 합성되었다. NH₄OH의 첨가량이 많아질수록 합성된 CeO₂ 입자크기는 증가하였으며, 용매로 ethanol을 사용한 경우에 보다 응집이 적은 CeO₂ 분말합성이 가능하였다.

Abstract

Hydrothermal synthesis of fine CeO₂ powder has been investigated. Synthesis was performed with Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, in ethanol and water solution. Mineralizers were NH₄OH and KOH and reaction for the powder synthesis has performed at 130°C. The morphology of CeO₂ was nearly spherical in using NH₄OH and cubic form in KOH. Particle size increased with addition of NH₄OH. Ethanol solution was effective to reduce the agglomeration.

1. 서 론

최근에는 반도체 공학 등 기초 과학에 바탕으로 한 신소재의 개발로 인하여 첨단 산업 분야가 큰 변화를 가져왔다. 신소재의 개발과 물질의 공학적 이용은 컴퓨터 및 산업의 전 분야에 영향을 미치고 있다. 특히 전기·전자 시장 및 고기능성 세라믹스 산업이 신 재료 개발과 생산기술 개선을 통하여 많은 발전을 거듭하고 있다. 이처럼 첨단 산업의 발달로 인한 세라믹스 제품의 성능 개선에 대한 요구는 더욱 증가되고 있으며 고기능성 소재의 개발을 위해 특정한

특성을 가진 원료 분말의 합성에 대한 관심이 점차 증가하고 있다. 따라서 원료 분말에 대한 관심은 세라믹 분말로부터 출발하는 모든 세라믹스 공정에서 가장 관심사가 되고 있어 원료 분말의 물리적, 화학적 균일성을 유지하며 이를 상업화하기 위해서 끊임 없는 연구와 투자를 하고 있다.

CeO₂는 Si 집적회로공정에서 사용되는 금속및유전체박막의 Chemical Mechanical Plarnization(CMP)용 연마제, 유기합성의 촉매 및 자동차 배기가스의 정화제 등으로 사용되며 양이온(희토류 원소)이 치환된 CeO₂는 높은 산소이온 전도성을 갖기 때문에 고체산소연

료전지의 고체전해질로 각광을 받고 있다.¹⁻³⁾ CeO₂는 형석구조를 가지고 있으며 상온에서부터 용융점까지 안정하므로 여러 변태점을 갖는 ZrO₂나 Bi₂O₃보다 매우 유리하다. 또한 CeO₂는 굴절율이 매우 크기 때문에 광학재료로도 널리 사용되어질수 있으며 이에 대한 연구 및 개발은 매우 시급한 과제라 할 수 있다.

연마제와 액상 상호작용, 연마제와 기관표면의 상호작용 그리고 액상과 기관표면의 상호작용이 중요한 CMP용 연마제는 Al₂O₃, SiO₂, CeO₂ 등이 사용되고 있다. 이들 연마제 중 CeO₂는 Al₂O₃, SiO₂에 비해 월등한 연마속도를 나타낸다. 연마제로 사용할 때 필요한 조건은 기계적 성질, 입자크기, 응집형태, 입자형상, 농도, PH, 기관물질과 화학적 반응성 등이다. 이 CeO₂의 특성은 nanometer의 입자크기 및 uniform한 입자크기, 입자형상, 성장형태 및 Ce의 원자가 등에 의해 좌우되며 약간의 양이온 치환에 의하여 그 특성에 많은 영향을 받는다. 그러므로 이러한 특징을 갖는 CeO₂의 분말합성은 다른 방법에 의한 합성보다 수열법에 의한 합성이 매우 유용한 방법이라 할 수 있다.

CeO₂분말합성은 urea-based homogeneous precipitation³⁻⁴⁾과 hexamethylenetetramine-base homogeneous precipitation⁵⁾과 수열합성법⁶⁻⁹⁾에 의한 연구보고가 있으나 세계적으로 연구 초기단계이며 국내에서는 이에 대한 연구가 거의 이루어지고 있지 않아 본 연구가 국내에서 최초의 연구과제라고 생각한다.

본 연구에서는 130°C 이하의 저온에서 수열합성법에 의해 구형의 형상을 갖으며 소결성이 우수한 nanometer 크기를 갖는 CeO₂ 분말의 합성조건을 도출하여 연마제 및 연료전지의 고체전해질로의 응용을 위한 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. CeO₂ 분말의 합성

본 실험에서는 CeO₂의 출발원료로서 Ce(NO₃)₃·6H₂O [Cerium(III)Nitrate Hexahydrate, Kanto Chemical Co. Inc.]를 사용하였다. 용매로는 ethanol[C₂H₅OH, Oriental Chemical Inc.], deionized water, iso-propyl alcohol [(C-H₃)₂CHCH₂OH, Duksan Pharmaceutical

Co. Ltd.]를 사용하였고 광화제로는 NH₄OH[Duksan Pure Chemical Co. Ltd.], KOH[Samchun Pure Chemical Inc. Ltd.]를 사용하였으며 예비실험을 통하여 반응온도는 130°C로 고정하였다.

측량된 시료를 약 70 g의 용매와 함께 130 ml teflon-lined stainless autoclave[Parr instrument Co.] 속에 넣어 반응시켰으며 충전율은 0.1 mol이었다. 광화제인 NH₄OH와 KOH는 0.5~8 M까지 변화시켰으며 반응시간은 1~5일 이었다.

반응 후 0.22µm Millipore filter paper[Nihon millipore Ltd. Yonezawa]를 사용하였으며 3차로 여과된 이온교환수를 사용하여 충분히 세척한 후에 80°C oven에서 하루동안 건조시켰다.

2-2. 분석

합성된 분말의 결정상 분석과 입자크기를 계산하기 위하여 XRD를 사용하였다. X-ray 분석은 Rigaku DMAX3C(Regaku Denki Co.)로 Ni-filtered Cu-Kα X-ray를 사용하였으며 stepsize(width) 0.020°, 30 kv, 측정시간(scan speed)은 0.4초로 하였다. XRD peak pattern 들의 data 분석은 Rigaku/USA Main Menu V2.8을 이용하였다. 합성된 분말의 모양과 크기를

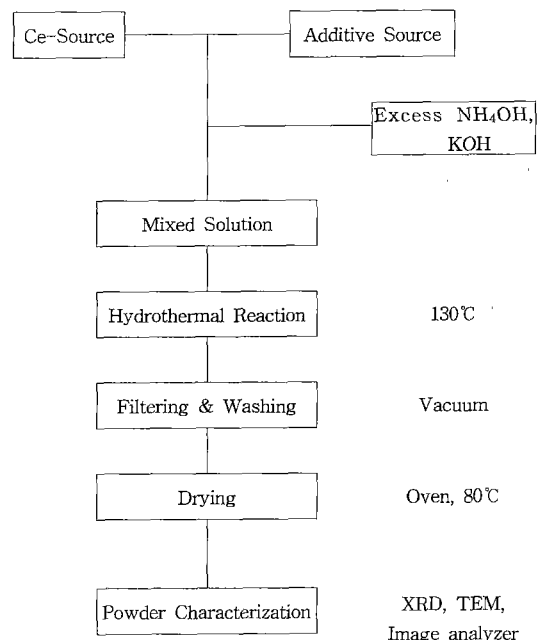


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

측정하기 위하여 투과전자현미경(TEM)과 Image Analyzer를 사용 하였으며 전체적인 공정도는 Fig. 1 과 같다.

3. 결과 및 고찰

광화제인 NH₄OH 및 KOH의 양을 변화시키며 반응시간에 따라 수열합성한 분말의 X-ray diffraction pattern을 Fig. 2에 나타내었다. 용매 및 광화제와 무관하게 모든 합성 조건에서 JCPDS 카드와 일치한 형식 구조를 갖는 CeO₂ 분말이 합성되었으며, 다른 상은 관찰할 수 없었다. 합성 조건에 따라 peak의 폭에 약간씩 변화가 있어, 합성된 CeO₂ 분말의 입자 크기가 변화됨을 알 수 있었다. 입자 크기는 아래와 같은 Scherrer식¹⁰⁾을 이용하여 계산하여 Fig. 3, 4에

나타내었다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta}$$

- t: 입자크기
- λ: 파장
- B: 반가폭
- θ: 회절각

이때 peak는 (111), (002), (300), (311) 면의 반가폭을 이용하였다. 물과 ethanol을 용매로 사용한 경우 모두 첨가된 NH₄OH양이 증가할수록 합성된 CeO₂ 입자의 크기도 약간씩 커지는 경향을 보였으며, 반응시간(1~3일)에 따라서는 커다란 차이를 보이지 않고 입자크기가 비슷함을 관찰할 수 있었다. 그러나 용매로 물을 사용하고 광화제로 KOH를 사용한 경우에는 첨가된 KOH의 양에 따라서 일정한 입자크기의 변화를 보이지 않았고 NH₄OH의 경우에는 다른 불규칙한 형태를 나타내었다. KOH 첨가량이 2 M까지 증가할수록 입자 크기는 작아지는 경향을 보였으며 이는 KOH의 양이 증가할수록 비입자 성장에 따른 미세한 입자가 생성되기 때문이라 생각되었다.

합성된 CeO₂의 입자 형태를 알아보기 위하여 용매로 물을 사용하였을 경우 합성된 CeO₂ 분말의 TEM 사진을 Fig. 5에 나타내었으며, ethanol을 사용하였을 경우 합성된 CeO₂ 분말의 TEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 용매로 물을 사용하고 광화제로 NH₄OH를 사용하였을 경우 입자의 모양은 전체적으로 구형에 가까운 형태를 나타내었으며 입자크기도 비교적

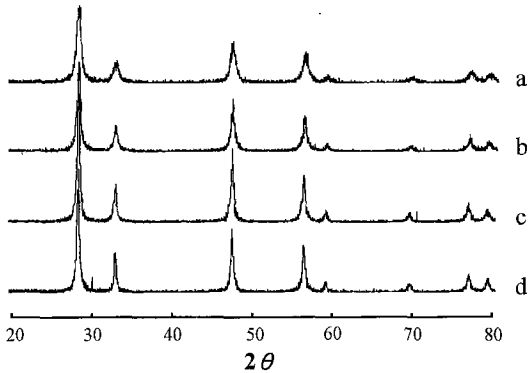


Fig. 2. XRD patterns of CeO₂ powder prepared by hydrothermal method. a) water, KOH 2 M b) water, NH₄OH 2 M c) ethanol, KOH 0.5 M d) ethanol, NH₄OH 0.5 M.

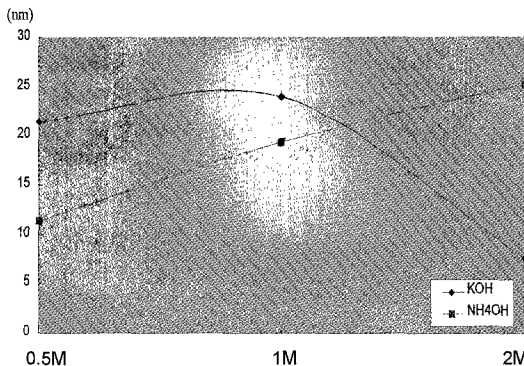


Fig. 3. Particle size distribution of CeO₂ powder in water solution with KOH and NH₄OH.

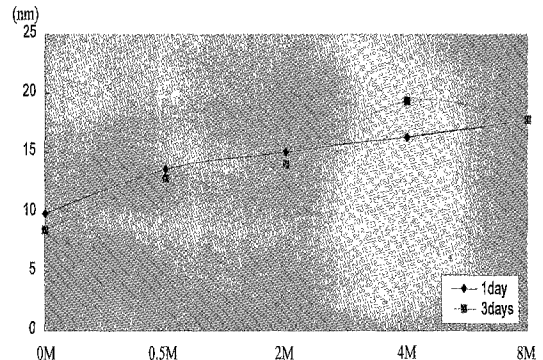


Fig. 4. Particle size of CeO₂ powder in ethanol solution with NH₄OH.

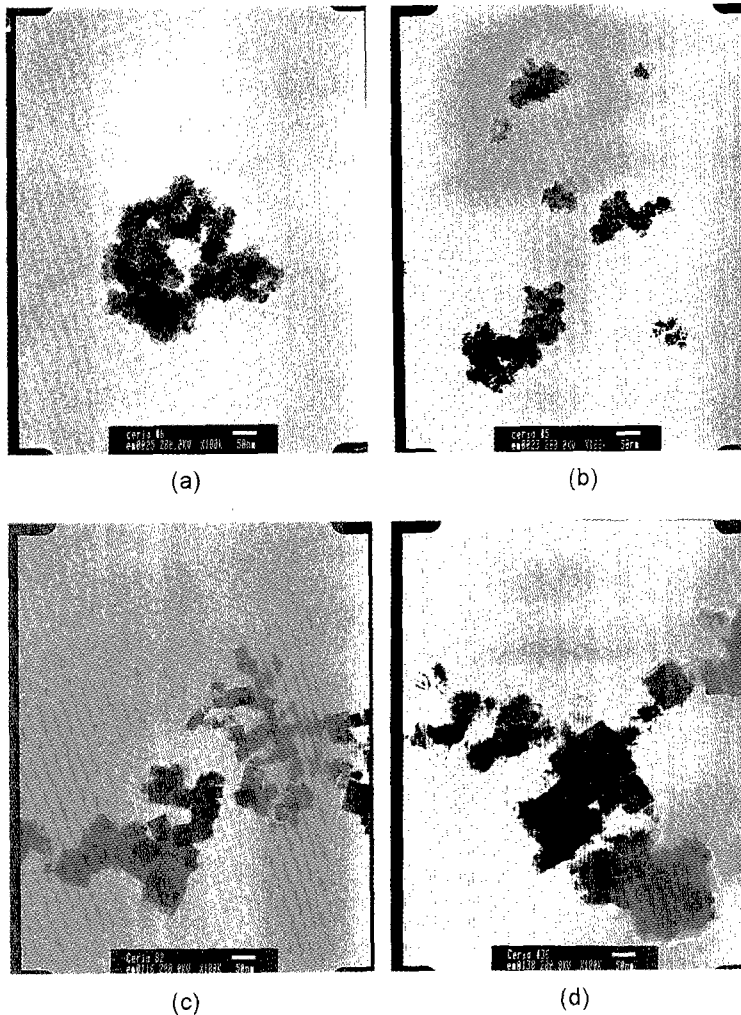


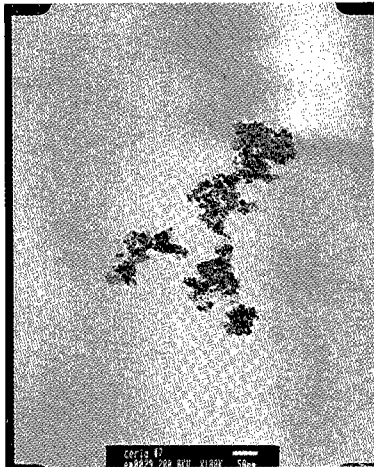
Fig. 5. TEM photographs of CeO_2 powder prepared in water solution a) NH_4OH 0.5 M b) NH_4OH 2 M c) KOH 0.5 M d) KOH 2 M.

균일하였다. 화상분석기(Image Analyzer)를 이용하여 ethanol 용매에 NH_4OH 를 0.5 mol 첨가하여 합성한 CeO_2 입자의 크기를 계산한 결과, 평균 입자 크기는 15 nm 정도로 나타났으며 이는 XRD peak 반가폭을 이용하여 계산한 Fig. 3의 결과와 거의 일치하였다. 또한 광화제인 NH_4OH 첨가량이 많았을 경우에는 NH_4OH 의 양이 적었을 경우보다 응집이 적게 일어나는 것을 관찰할 수 있었다.

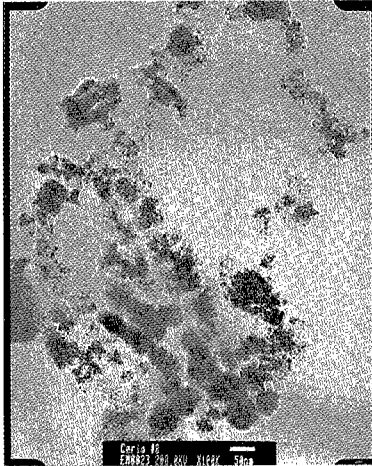
그러나 KOH 를 광화제로 사용하였을 경우 입자모양은 육면체 형태를 나타내었으며 입자분포도 균일하지 않았으며 KOH 양이 많아질 경우 비입자 성장

이 일어났음을 관찰할 수 있었다. 또한 광화제로 KOH 를 사용하였을 경우 용매로 ethanol이나 isopropyl alcohol을 사용하여도 입자 모양은 육면체 형태이었고, 비입자 성장과 응집현상도 유사한 형태를 나타내었으며 이는 PT나 PZT 합성의 경우와 유사하였다.¹¹⁾

Fig. 5에서 보여주는 바와 같이 KOH 의 양이 많아짐에 따라 비입자 성장이 발생하여 정상적인 입자 성장이 방해받게 되어, 보다 미세한 입자가 존재할 수 있다. XRD peak의 반가폭에 의한 입자크기의 계산은 비입자 성장에 의해 존재하게 된 미세분말에 영



(a)



(b)

Fig. 6. TEM photographs of CeO₂ powder prepared in ethanol solution a) NH₄OH 0.5 M b) NH₄OH 2 M.

항을 크게 받기 때문에 계산된 입자크기가 작아졌으리라 생각되었다. 또한 이 현상은 용매로 물을 사용하고 광화제로 NH₄OH를 사용한 경우의 입자크기를 관찰하였을 때는 광화제의 양이 증가할수록 입자크기가 약간씩 증가하는 것과 비교하여 보면 비입자 성장의 이유는 용매에 기인한 것이 아니라 광화제인 KOH에 의한 것이라고 생각되었다.

용매로 ethanol을 사용하고 광화제로 NH₄OH를 사용하여 합성하였을 경우 입자모양이나 입자크기는 물을 용매로 사용하였을 경우와 거의 비슷하였으나 응집이 보다 덜 일어나는 것을 관찰할 수 있었으

므로, CeO₂ 분말 합성시 용매로서 ethanol을 사용하는 것이 deionized water를 사용하는 것보다 유리한 것으로 생각되었다.

앞에서 관찰한 CeO₂ 분말 합성시 얻어진 조건을 이용하여, 용량이 큰 2 l의 autoclave의 용기에 ethanol 용매, NH₄OH 0.5 mol과 Ce(NO₃)₃·6H₂O의 충전량을 15배 늘려서 합성한 CeO₂ 분말의 모양과 크기는 충전량이 적었을 경우와 거의 비슷하게 나타났으므로 양산에 따른 문제도 크지 않으리라 생각되었다.

4. 결 론

수열합성에 의한 CeO₂ 분말 합성 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용매로 물과 에탄올을 사용하여 130°C 이하의 저온에서 CeO₂ 합성이 가능하였다.
2. 광화제로 NH₄OH를 사용하였을 경우 구형이며 나노크기의 균일한 CeO₂ 분말을 얻을 수 있었고 첨가량에 따라 입자크기는 증가하였다.
3. 광화제로 KOH를 사용하였을 경우 육면체 형태의 CeO₂ 분말이 합성되었다.
4. 용매로 ethanol을 사용할 경우 보다 응집이 적은 CeO₂ 분말 합성이 가능하였다.

감사의 글

본 논문은 1998년도 한국과학재단의 특성기초연구(과제번호: 98-0300-04 -01-3) 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Mori, T. and Yamaura, H., "Properties as an Alkali-Element-Doped CeO₂-Sm₂O₃ System and It's Operation Properties as an Electrolyte in Planar Solid Oxide Fuel Cell", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(12), 3309 (1996).
- 2) Huang, K., Feng, M. and Goodenough, J. B., "Synthesis and Electrical Properties of Dence Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Ceramics", *J. Am Ceram. Soc.*, **81**(2), 357 (1988).
- 3) J. Van Herle *et al.*, "Fabrication and Sintering of Fine Yttria-Doped Ceria Powder", *J. Am Ceram.*

- Soc.*, **80**(4), 933 (1997).
- 4) Hsu, W. P., Ronnguist, L. and Hatig'e, E.: Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds: Cerium (IV)", *Langmuir*, **4**, 31 (1988).
 - 5) Chu, X., Chung, W. and Schmidt, L. D., "Sintering of Sol-Gel Prepared Submicrometer Particles Studied by Transmission Electron Microscopy", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(8), 2115 (1993).
 - 6) Chen, P. L. and Chen, I. W., "Reactive Cerium (IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1557 (1993).
 - 7) Tani, E., Yoshimura, M. and Somiya, S., "Crystallization and Crystal Growth of CeO₂ under Hydrothermal Conditions", *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 461 (1982).
 - 8) Zhou, Y. C. and Rahaman, M. N., "Hydrothermal Synthesis and Sintering of Ultrafine CeO₂ Powders", *J. Mater. Res.*, **8**(7), 1680 (1993).
 - 9) Hirano, M. and Kato, E., "Hydrothermal Synthesis of Cerium (IV) Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(3), 777 (1996).
 - 10) Cullity, B. D., "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed.
 - 11) Choi, S. D., *et al.*, "Hydrothermal Synthesis of PZT Powders", *K. Journal Crystallography* Vol. 8, No. 2, pp. 97-104, December (1997).