

희석혼합체의 기계적 분쇄에 의한 나노 CeO₂의 합성

임건자 · 김태은 · 이종호 · 이해원[†] · 이동주** · 현상훈*

한국과학기술연구원 나노재료연구센터

*연세대학교 세라믹공학과

**(주) 나노플루이드

(2002년 6월 8일 접수; 2002년 7월 12일 승인)

Diluted Synthesis of Nanocrystalline CeO₂ by Mechanical Milling

Geonja Lim, Tae Eun Kim, Jong-Ho Lee, Hae-Weon Lee[†], Dong-Joo Rhee** and Sang Hoon Hyun*

Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Nano Fluid Technologies Co., Ltd., Suwon 440-746, Korea

(Received June 8, 2002; Accepted July 12, 2002)

초 록

산화물의 금속 전구체인 Ce(OH)₄를 희석제인 NaCl과 함께 기계적으로 분쇄하여 나노 크기의 일차입자를 제조하고, 분쇄한 전구체 분말은 희석제와 함께 열처리하여 나노 결정립의 CeO₂를 합성하였다. 희석제는 전구체의 분쇄시 분말의 재응집을 억제하여 분쇄효율을 증진시켰을 뿐만 아니라 열처리 중에는 일차입자 성장과 응집을 억제하여 열처리 온도와 시간에 따라 일차입자의 크기뿐만 아니라 응집체의 크기도 제어할 수 있었다. 열처리 중 희석제는 고온에서 전구체 표면에서 치밀화 되어 일차입자 성장과 응집체 형성의 확산장벽으로 작용하는 것으로 판단되며 열처리 후 증류수에 쉽게 용해되어 CeO₂ 나노 입자 제조에 효과적이었다. 일차입자와 응집체의 크기 및 결정성은 희석제의 농도, 열처리 온도와 시간에 의존하는 것으로 확인되었다.

ABSTRACT

The nanocrystalline CeO₂ was synthesized by mechanical milling and subsequent heat-treatment with the mixture of Ce(OH)₄ precursor and diluent, NaCl. Using deionized water, the diluent, NaCl, in the mixture has been easily dissolved out. Diffusion barrier was provided by the diluent during heat-treatment, which suppressed not only the coarsening of primary particle but also the agglomeration between the particles. Crystallite and aggregate size of CeO₂ depended on the concentration of diluent, temperature and time of heat-treatment; increased with the temperature and time increases. In case the mixture was heat-treated at higher than 600°C, however, the crystallite size was saturated near 20 nm, which was supposed to be due to the densification of diluent.

Key words : Nanocrystalline, CeO₂, Mechanical milling, Diluent

1. 서 론

나노 크기의 세라믹 분말의 합성은 일반적으로 고상법, 액상법, 기상법 등이 있는데 특히 고상법을 이용한 분말 합성은 경제적이며 대량생산에 적합하여 연구가 활발하다.^{1,15)} 최근에는 두 가지 이상의 금속을 강한 에너지로 혼합하여 합금을 형성하는 기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA)법을 응용하여 나노 크기의 세라믹분말을 합성하거나, 금속-세라믹의 나노 복합체를 형성하는 방법, 이른바 기계화학적 공정(Mechanochemical Processing, MCP)

법이 널리 응용되고 있다.¹⁾ MCP법을 이용한 나노분말의 합성은 기계적 분쇄로 화학 반응에 필요한 활성화에너지를 공급하여 반응을 완료 시키는 방법 외에도 분쇄과정 중의 반응은 억제하고 후속 열처리를 통해 화학반응을 제어하여 만드는 방법이 있다. 이때 합성된 나노 입자는 분쇄시의 ball과 분말의 무게비, 반응물간의 상대적인 분율, ball의 크기, 분쇄 시간 및 분위기가 변수로 작용하며,¹⁾ 이후 열처리 온도와 세정조건에 따라 회수분말의 크기와 결정성을 제어할 수 있다.^{1,13)} 지금까지 MCP법으로 합성된 나노 크기의 세라믹 분말로는 ZrO,²²⁾ BaFe₁₂O₁₉,³⁾ Gd₂O₃⁴⁾ 등이 있다.

나노크기의 CeO₂는 연마속도가 빠르고, 선택비가 우수한 CMP(Cheical Mechanical Planarization)용 연마제,⁵⁾ 자동차 배기가스 촉매,⁶⁾ 저온형 고체산화물 연료전지의

[†]Corresponding author : Hae-Weon Lee

E-mail : hwlee@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5527 Fax : +82-2-958-5529

전해질재료^{7,8)} 등에 광범위하게 사용되는 기능성 재료이다. 이러한 다양한 응용분야를 가지고 있는 CeO₂의 특성은 희토류 금속산화물 특유의 비화학 양론성과 나노 분말의 결정성을 포함하는 표면특성에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다. 지금까지 나노크기의 CeO₂는 침전법,⁹⁾ 수열합성법^{10,16)} 등 액상합성법이 많이 시도되어 왔으나, 원료가 고가이고 낮은 수율로 인해 경제적인 나노분말의 회수가 어렵다는 단점이 있었다. 이러한 단점을 극복하고자 Gopalan 등¹¹⁾은 기계적 합금화 방법으로 20 nm 크기의 CeO₂ 입자를 합성한 바 있으나, 염화물을 제거하기 위해 알코올계 용매를 사용함으로써 경제적, 환경적인 면에서 문제점이 있었다.

한편 나노 크기의 분말은 구성 원자 중 표면에 위치하는 원자의 비율이 높아서 결정이 완전한 격자를 이루지 못하므로 불안정한 상태로 존재하는 경우가 많은데¹⁴⁾ 특히 기계적 합금화 공정이나 분쇄공정으로 합성된 분말의 경우 격자의 결정성이 정상구조에서 많이 벗어나 있게 된다. 이러한 표면의 불안정성과 격자의 뒤틀림은 소결온도를 낮추고 촉매특성을 향상시키는 등 긍정적인 면도 있으나 소결체의 결합으로 작용할 수도 있으므로 사용목적에 따른 결정성의 제어 또한 필요하다.

본 연구에서는 기계적 분쇄를 통해 얻은 나노 크기의 CeO₂ 전구체를 합성하고 후속 열처리를 통해 CeO₂를 합성하였으며, 수계용매로 희석제 및 불순물을 제거함으로써 경제적이면서 환경친화적인 나노 분말의 합성을 시도하였다. 기계적 분쇄 공정 중 합성반응의 진행을 막기 위해 염화물 형태가 아닌 Ce(OH)₄를 전구물질로 사용하고, 희석제인 NaCl과 함께 공기중에서 분쇄한 후 열처리 조건을 달리하여 나노 크기의 CeO₂를 합성하였다. 이때 나노 크기의 분말특성을 평가할 때 일반적으로 다루어지는 입자의 크기와 더불어 입자의 결정성에 대한 평가를 병행해 사용목적에 적합한 분말을 얻을 수 있는 공정변수를 파악하고자 하였다.

2. 실험방법

출발물질로는 전구체로 Ce(OH)₄ (98%, Avocado Research Chemicals Ltd., UK)를 사용하였으며 희석제로 NaCl (>99%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea)을 사용하였다. 수분을 제거하기 위하여 분쇄하기 전 120°C에서 24시간 건조시켰다. Ce(OH)₄와 NaCl을 각각 몰비 1:9(무게비 28.4:71.6)로 칭량한 후 직경 5 mm의 지르코니아 볼을 분말무게에 대해 10배로 넣고 attrition mill을 이용하여 200 rpm에서 30분간 공기중에서 분쇄하였다. 분쇄한 분말은 400°C, 500°C, 600°C 700°C에서 1시간 열처리하거나 500°C에서 시간을 달리하여 열처리 하여 합성하였다. 열처리된 분말은 증류수를 이용하여 교반하면서 희석

제인 NaCl을 제거하였으며, 용액의 전도도가 10 μS/cm 이하가 되도록 반복하여 세정 후 건조하였다. 합성된 분말의 열처리 온도와 시간에 따른 입자크기 및 결정성은 X-ray diffractometer(Rigaku, Japan)을 사용하여 Cu-Kα, 40 kV, 30 mA, 0.4°/min의 조건으로 얻은 X-선 회절 결과를 이용하였으며, Williamson-Hall 방법¹²⁾에 의한 회귀분석법으로 결정격자크기(crystallite size)와 격자변형량(strain variance)을 추정하였다. 분말의 형상은 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였는데, 시편은 건조된 분말을 소량의 분산제(Polyvinyl pyrrolidone, Average Mw.10000, Aldrich, U.S.A.)를 이용하여 증류수에 분산시키고 구리체로 채취하여 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

합성단계에 따른 혼합체의 X선 회절 분석결과를 합성 전 전구체의 경우와 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 기계적 분쇄 후 Ce(OH)₄와 NaCl에 의한 회절선 외에는 관찰되지 않는 것으로 보아 분쇄과정 중에는 화학반응 없이 전구물질에 대한 분쇄효과만 일어났음을 확인할 수 있었다. 전구물질인 Ce(OH)₄에 의한 회절선의 반가폭(FWHM: Full Width at Half Maximum)의 크기가 분쇄 후의 경우, 분쇄전에 비하여 증가한 것으로 보아 희석제와 함께 혼합하여 분쇄하는 것이 입자크기를 미세화 하는데 효과적인 것으로 판단된다. 한편, 분쇄한 혼합체를 700°C에서 1시간 열처리하였을 때의 회절선에 의하면 열처리 과정 중 Ce(OH)₄로부터 CeO₂가 생성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2에 열처리 후와 희석제가 혼합된 분말을 증류수로 세정하였을 때의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 열처리 후에도 분말중에 희석제로 사용된 NaCl이 반응하지

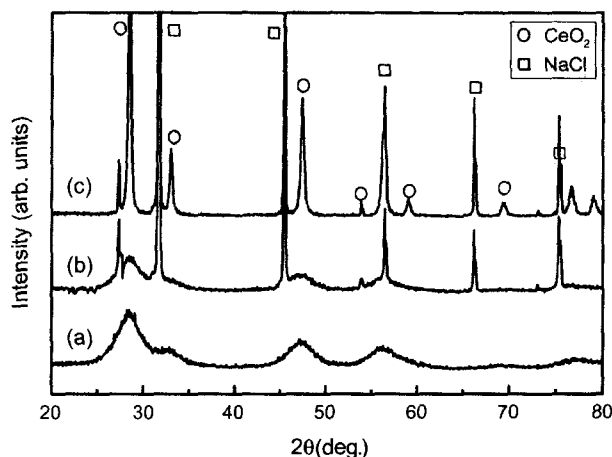


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) Ce(OH)₄ precursor, (b) attrition-milled-NaCl/Ce(OH)₄ mixture and then, (c) heat-treated at 700°C for 1 h in air, subsequently.

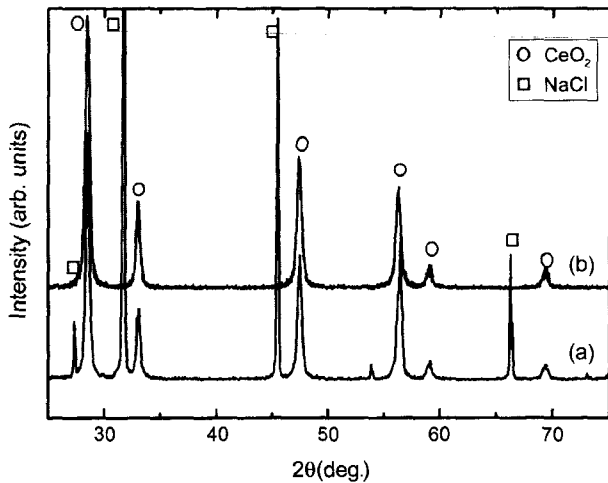


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of NaCl/Ce(OH)₄ mixture samples (a) heat-treated at 700°C for 1 h in air and then (b) washed with deionized water, subsequently.

않고 남아있게 되는데, 증류수를 사용한 세정과정을 거친 후 완전히 제거되었음을 확인하였다. 이때 시료를 원자 흡수 분석기(Atomic Adsorption Spectrometer, AAS)로 분석한 결과, Na의 양은 0.021 wt%이었다.

희석제로 사용한 NaCl은 분쇄과정 중에 전구체의 표면을 덮어 전구체 간의 물리적으로 접촉하지 않도록 하여 분쇄 후 발생하는 전구체 간의 응집을 억제함으로써 분쇄효율을 증진시키는 것으로 판단된다. 또한 열처리 온도에서 전구체인 Ce(OH)₄와 반응하지 않고 용융되지 않는 물리 화학적으로 안정한 물질이므로 열처리 중 발생할 수 있는 전구체 간의 2차 응집이나 소결 현상도 억제된다. 한편 NaCl은 반응 후에는 증류수에 녹아 쉽게 제거되므로 본 연구에서와 같이 기계적 분쇄 후 열처리 과정을 거치는 공정에 매우 적합한 희석제라고 할 수 있다. 증류수를 이용한 수계 세정공정은 기존의 기계 화학적 합성 방법에서 사용되는 알코올계 용매를 사용한 공정¹¹⁾에 비해 경제적이며 환경 친화적인 이점도 있다.

합성된 CeO₂ 분말을 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 약 20 nm 크기의 구형 일차입자가 100 nm 이하의 크기로 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 희석제로 쓰인 NaCl은 전구체의 분쇄 효율을 증가시켜 나노크기로 분쇄하게 할 뿐만 아니라 열처리 중에도 제한적인 응집만을 허용하여 나노 크기의 최종 응집체를 형성하는데 기여한다. 희석제를 첨가하지 않고 전구체를 열처리하는 경우, 전구체는 열처리 중 CeO₂로 될 뿐만 아니라 CeO₂ 입자간의 소결 응집 반응이 일어난다. 이때 CeO₂의 화학확산계수¹⁷⁾를 이용하여 응집체의 크기를 추정할 수 있는데, 700°C에서 1시간 열처리하는 경우 최대 확산거리는 약 1.6 μm에 이르므로 3 μm 이상 크기의



Fig. 3. TEM micrograph of the synthesized CeO₂ nano-particles, which shows aggregate structures of less than 100 nm in size.

응집체가 형성됨을 예상할 수 있다. 한편 본 실험에서와 같이 부피비로 10배의 희석제를 첨가하는 경우, CeO₂ 일차입자의 크기를 Fig. 3에서 관찰된 바와 같이 20 nm 가정하였을 때 일차입자간 거리는 희석제에 의해 20 nm 이상 격리되며, 이때 최대 확산거리 내의 1차 입자의 수가 8분의 1로 감소할 것이므로 최대 300 nm 크기의 응집체가 형성될 것으로 예상할 수 있다. 그러나 50~100 nm 크기의 응집체만이 관찰되는 것으로 보아 희석제인 NaCl이 CeO₂의 확산장벽으로 작용하여 확산계수가 감소한 영향도 있는 것으로 판단된다.

희석제의 첨가는 물리적으로 응집체의 크기를 결정할 뿐만 아니라 열처리 중에 일차입자의 성장에도 관여하는데, 열처리 온도와 시간에 따라 일차입자의 크기가 변화하는 것으로 확인할 수 있다. Fig. 4(a)는 희석제인 NaCl을 첨가한 Ce(OH)₄를 기계적 분쇄 후 열처리 온도를 달리하며 1시간 동안 열처리한 분말의 X선 회절 결과이다. 400°C에서 1시간 열처리한 분말의 경우 상당히 넓고 완만한 회절선이 관찰되는 반면 열처리 온도가 높아질수록 회절선이 날카로워 짐을 관찰할 수 있다. X선 회절선의 완만성(broadness)은 입자의 크기 및 격자변형량 또는 결정성과 관련이 있는데 입자의 크기가 작아질수록, 입자의 결정성이 저하될수록 회절선이 완만해진다고 알려져 있다.¹²⁾ X선 회절 spectrum에 대한 Williamson-Hall 방법¹²⁾에 의하면 X선 회절에서 회절선의 완만성은 입자크기와 격자변형량의 함수로 나타낼 수 있는데,

$$B^2 = \left(\frac{\lambda}{L \cos \theta} \right)^2 + (4\langle \epsilon \rangle \tan \theta)^2$$

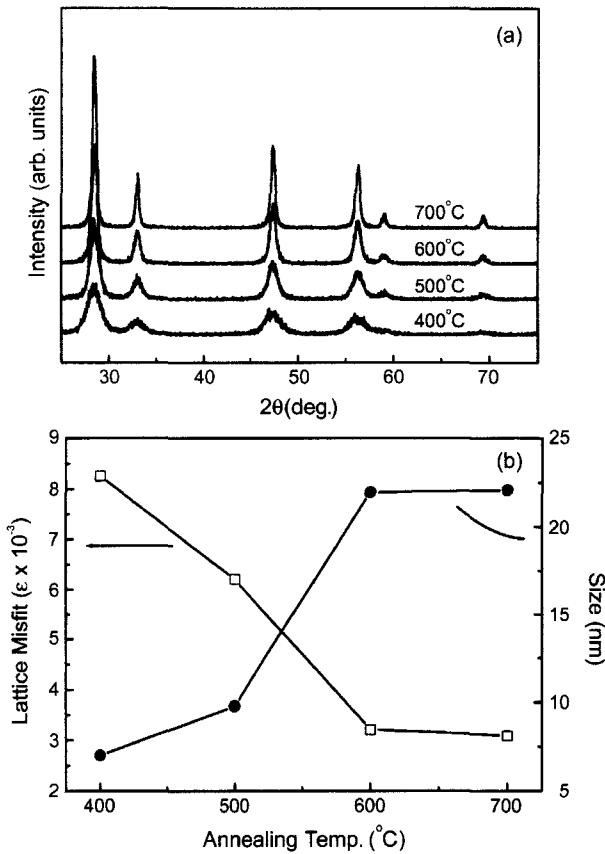


Fig. 4. (a) X-ray diffraction patterns of sample heat-treated at various temperature for 1 h and (b) its calculated lattice misfits and crystallite sizes based on the Williamson-Hall method.

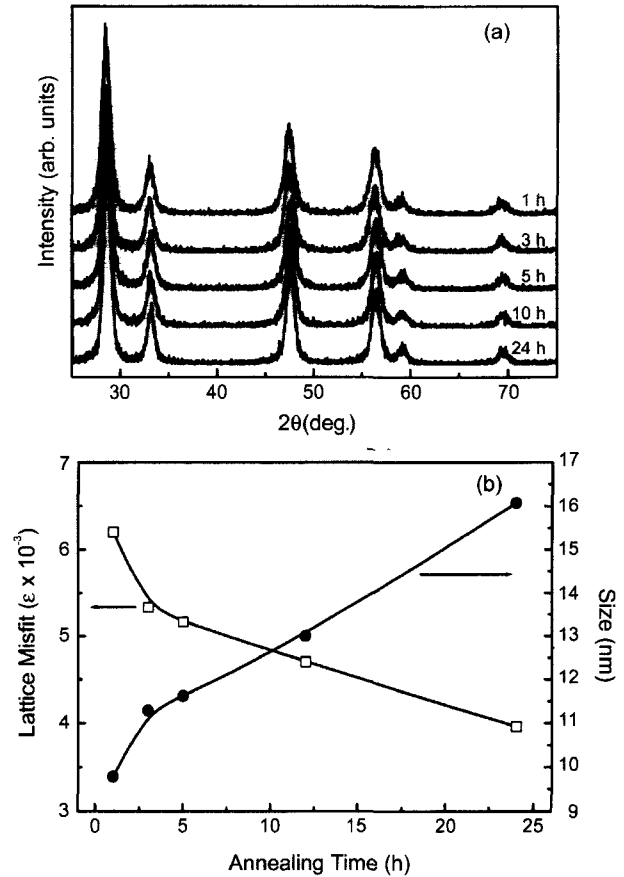


Fig. 5. (a) X-ray diffraction patterns of sample heat-treated at 500°C for various times and (b) its calculated lattice misfits and crystallite sizes based on the Williamson-Hall method.

여기서 B는 반가폭(FWHM), λ는 사용한 X선의 파장, L은 결정격자 크기, ε는 격자변형량이다. 위 식을 정리하면 결정격자크기 항과 격자 변형량 항으로 분리할 수 있다.

$$\left(\frac{B \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{L}\right)^2 + \left(\frac{4(\epsilon) \sin \theta}{\lambda}\right)^2$$

열처리 온도를 달리하며 합성한 나노 CeO₂ 분말의 결정격자크기와 격자 변형량을 Fig. 4(b)에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기와 결정성이 증가하다 이후 일정한 것을 볼 수 있다. 여기서 600°C 이상에서 더 이상 입자성장이 일어나지 않는 것은 NaCl의 치밀화에 의한 확산장벽의 형성에 의한 것으로 판단된다. 열처리 온도가 증가하면 확산거리는 증가하므로 입자입자의 크기는 증가하는 경향을 보여야 한다. 그러나 CeO₂의 표면에 존재하는 희석제가 치밀화되어 확산 장벽이 형성되는 경우, 기체 확산에 의한 CeO₂의 입성장은 억제되고 따라서 일정한 크기를 유지하는 것으로 판단된다. 이는 희석제로 사용한 NaCl의 용융 온도가 804°C이므로 상대적으로 치밀화 효과가 지배적인 700°C 이상에서 열처

리 한 경우에 현저히 나타나는 것으로 판단된다. 즉 앞에서 보인 바와 같이 확산거리는 1.6 μm에 이르는 데에도 불구하고 더 이상의 일차 입자성장이 관찰되지 않고 20 nm 크기를 유지하는 것은 희석제로 사용한 NaCl이 열처리시 입성장에 대한 확산 장벽으로 작용하기 때문으로 판단된다. 따라서 희석제의 확산장벽을 이용해 일차입자의 크기를 제어하려고 하는 경우 희석제의 부피분율을 제어하는 것이 적절하다고 판단된다. 일차입자의 최대크기는 희석제의 부피분율과 반비례하는 관계가 있을 것으로 판단되므로, 향후 희석제의 부피분율에 따른 일차입자 크기 변화에 대한 보완 연구가 필요하다.

한편 Fig. 5에 500°C에서 열처리 시간을 변화시키면서 합성한 분말의 X선 회절 분석결과와 이에 대한 입자크기와 결정성을 나타내었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 입자의 크기 및 결정성이 증가하는 경향을 보였으며, 열처리 온도에 따른 변화에 비해 변화폭이 작은 것으로 나타났다. 열처리 시간에 따라 일차입자의 크기가 선형적으로 증가하는 것은 희석제의 치밀화가 이루어지지 않는 낮

은 온도 영역에서 열처리 한 때므로 판단되는데 희석제가 시간이 증가함에 따라 치밀화 되었다면 CeO_2 입자 표면의 NaCl이 치밀화 되는 시점에서 일차입자의 크기 변화가 급격히 둔화되어야 하는데 불구하고 Fig. 5에서는 입자크기가 선형적으로 증가하는 것으로 보아 희석제의 치밀화에 의한 확산장벽 효과는 존재하지 않는 것으로 판단된다. CeO_2 나노 입자를 고온 촉매, 혹은 기계화학적 연마제로 응용하기 위해서는 일차입자 및 응집체의 크기 그리고 입자의 결정성의 제어가 필요하다. 이는 희석제를 사용한 기계적 연마후 열처리에 의한 합성방법에서 희석제의 파괴분율, 열처리 온도와 시간 등의 공정변수의 제어를 통해 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

희석제를 첨가한 CeO_2 전구체를 기계적 분쇄 후 열처리하여 일차입자와 응집체의 크기를 제어한 나노 결정립의 CeO_2 를 합성하였다. 희석제로 사용한 NaCl은 분쇄과정 중 전구체와 화학적으로 반응하지 않았으며 전구체의 분쇄과정 중 발생할 수 있는 재응집을 효과적으로 억제하여 나노 크기의 일차입자를 형성하였다. 열처리 중 희석제로 사용한 NaCl은 고온에서 전구체 표면에서 치밀화되어 일차입자 성장과 응집체 형성의 확산장벽으로 작용하는 것으로 판단되며 열처리 후 증류수에 쉽게 용해되어 CeO_2 나노입자 제조에 효과적이었다. 일차입자와 응집체의 크기 및 결정성은 희석제의 농도, 열처리 온도와 시간에 의존하는 것으로 보아 희석제를 첨가하여 기계적 연마후 열처리 공정이 나노입자제조에 적합함을 확인하였다.

REFERENCES

1. C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling," *Progress in Materials Science*, **46** [1-2] 1-184 (2001).
2. J. Ding, T. Tsuzuki and P. G. McCormick, "Mechanochemical Synthesis of Ultrafine ZrO_2 Powder," *Nano Structured Materials*, **8** [1] 75-81 (1997).
3. J. Ding, T. Tsuzuki and P. G. McCormick, "Ultrafine $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Powder Synthesis by Mechanochemical Processing," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **177** 931-32 (1998).
4. T. Tsuzuki, E. Pirault and P. G. McCormick, "Mechanochemical Synthesis of Gadolinium Oxide Nanoparticles," *Nano Structured Materials*, **11** [1] 125-31 (1999).
5. M. Lee, Cook, Chemical Processes in Glass Polishing, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **130** 152-72 (1990).
6. H. Muraki and G. Zhang, "Design of Advanced Automotive Exhaust Catalysts," *Catalysis Today*, **63** 337-45 (2000).
7. J. P. P. Huijsmans, F. P. F. van Berkel and G. M. Christie, "Intermediate Temperature SOFC A Promise for the 21th Century," *J. of Power Sources*, **71** [1-2] 107-10 (1998).
8. S. H. Hyun, S. G. Kim and W. S. Jang, "Synthesis of Electrolyte Films for Low-temperature Solid Oxide Fuel Cells by Sol-gel Coating and their Characteristics," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **36** [4] 391-402 (1999).
9. B. D. Juricic and S. Pichering, "Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders," *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, **19** 1925-34 (1999).
10. T. W. Lee, U. G. Paik, S-C. Choi, S. H. Lee, H. S. Lim and C. J. Kim, "Surface Potential Behavior of Nano CeO_2 Particles in Aqueous Media," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 721-25 (2000).
11. S. Gopalan and S. C. Singhal, "Mechanochemical Synthesis of Nano-sized CeO_2 ," *Scripta Materialia*, **42** 993-96 (2000).
12. G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray Line Broadening from Filed Aluminum and Wolfram," *Acta. Metall.*, **1** 22 (1953).
13. T. Tsuzuki, W. T. A. Harrison and P. G. McCormick, "Synthesis of Ultrafine Gadolinim Oxide Powder by Mechanochemical Processing," *J. of Alloys and Compounds*, **281** 146-51 (1998).
14. H. Gleiter, "Nanocrystalline Materials," *Progress in Materials Science*, **33** 223-315 (1989).
15. C-H. Lu and H-S. Yang, "Development of Fast Formation Process for Synthesizing Submicron Lead Magnesium Niobate Perovskite Powder," *Mater. Sci. and Eng. B*, **84** [3] 159-62 (2001).
16. D-S. Bae and Y-K. Paek, "Synthesis of Nanosized CeO_2 Powders by Hydrothermal Process," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 959-61 (2001).
17. G. V. Samsonov, "The Oxide Handbook," IFI/Plenum Data Company, New York (1982).