

## 수열합성법으로 합성된 나노 SDC( $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$ )분말의 수계 분산

배동식<sup>†</sup> · 김은정\* · 한경섭\*  
창원대학교 세라믹공학과  
\*한국과학기술연구원 재료연구부

### Dispersion of $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$ Nanoparticles which is Synthesized by Hydrothermal Process in Aqueous System

Dong-Sik Bae<sup>†</sup>, Eun-Jung Kim\*, and Kyong-Sop Han\*

Dept. of Ceram. Sci. & Eng., Changwon National Univ., Gyeongnam 641-773, Korea

\*Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(2004년 10월 26일 받음, 2005년 1월 25일 최종수정본 받음)<sup>†</sup>

**Abstract** Dispersion stability of the  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles, which was produced by hydrothermal process, was studied in aqueous suspension using ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude). The average particle size of the synthesized  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles was about  $5 \pm 2$  nm. The dispersion and rheological behavior of the  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles aqueous suspension was investigated using  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{HNO}_3$  as a disperse agent. The colloidal stability of aqueous suspensions with  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles at different pH values has been investigated by means of zeta potential, average particle size, and the distribution of synthesized  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles. The isoelectric point of the  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles was at pH around 11 and the value of zeta potential was at its maximum near pH 6.5.

**Key words**  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles, dispersion stability, hydrothermal process, aqueous system.

## 1. 서 론

세리아( $\text{CeO}_2$ ) 분말은 자외선을 흡수하는 독특한 능력,<sup>1)</sup> 높은 경도와 반응성 및 고온안정성<sup>2)</sup>이 있기 때문에 유리연마제,<sup>3)</sup> 자동차 배기가스 변환 촉매,<sup>4)</sup> 고체 연료전지의 전해질,<sup>5)</sup> 가스센서,<sup>6)</sup> 반도체 제조에 사용되는 기계화학적 슬러리<sup>7)</sup> 등으로 응용되고 있다. 세리아( $\text{CeO}_2$ )에 3가 양이온 원소(Sm, Y, Gd)를 첨가하여 고용체를 형성하면 산소의 공공이 생성되어 산소의 이온전도를 높게 하는 것으로 보고되었다.<sup>8)</sup> 따라서 Sm 도핑 세리아는 고체연료전지의 전해질 물질로 응용이 가능한 것으로 알려져 있다. 세리아 분말을 합성방법으로는 졸-겔법,<sup>9)</sup> 수열합성,<sup>10-14)</sup> 가압 가수 분해법,<sup>15)</sup> 마이크로 에멀전법,<sup>16)</sup> 침전법<sup>17,18)</sup>이 보고되었다. 여러 가지 제조 방법 중에서 수열합성법은 열처리 과정이 없고, 저 순도의 출발물질로 고 순도의 분말을 얻을 수 있으며, 저온 및 단순공정으로 나노 분말을 제조할 수 있어 널리 사용된다. 나노 분말은 부피에 비하여 표면적이 넓기 때문에 응집이 잘되기 때문에 나노분말을 응용하기 위해서는 나노 입자의 분산제어 기술이 중요하다. 세라믹 입자의 표면은 재료 표

면에서 이온들의 탈착, 표면조성 변화에 의한 입자표면과 분산매체 사이의 화학반응, 첨가제 또는 불순물 이온들의 선택적인 흡착에 의해 전하를 가지므로, 수계 분산매체에서 입자 사이에는 반데르발스 인력, 동일하게 대전된 입자사이의 쿨롱 반발력 그리고 용매화(solvent)나 흡착층(adsorbed layers)에서 비롯되는 입체방해효과의 반발력이 작용하고 있다. 입자의 정전기적 반발력 또는 전해질(electrolytes)의 첨가에 의한 상호작용 제어를 통해 세라믹 입자에 분산 안정성을 부여 할 수 있다.<sup>19)</sup> 입자의 표면에는 표면전하(surface charge)가 존재하며, 수중에 분산된 화학적 불활성 물질들은 음이온이나 양이온의 흡착에 의해 표면전하를 가지게 되며, 콜로이드 입자표면이 전하를 가지면 반대전하를 가진 이온들이(counter ion)표면에 붙는다. 따라서 물속에서 분말을 분산하기 위해서는 분말 표면전하물성이 조절되어야한다.<sup>20)</sup> 본 연구에서는 수열합성법으로 제조한  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  나노 분말의 수계에서 수소이온농도에 따른 분산 조건을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

수열합성 공정으로  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  나노분말을 합성하기

<sup>†</sup>E-Mail : dsbae7@changwon.ac.kr

위하여 출발물질로는  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  각각 0.1몰 용액을 4:1몰 비로 혼합하고, 여기에  $\text{NH}_4\text{OH}$  1몰 용액을 첨가하여 pH 10으로 조절하여 고온 고압 용기에 담고 온도를  $175^\circ\text{C}$ 에서 6시간 유지하여 반응을 시켰다. 반응 후 얻어진 분말을 원심분리기를 이용하여 증류수에 3회, 에탄올에 3회 세척하여 불순물을 제거한 후 분말의 결정성은 X-선 회절분석 (Rigaku, CN 2014)을 이용하여 분당  $2.5^\circ$ 의 속도로  $10\text{-}80^\circ$  분석하였고, 모양과 크기는 투과전자현미경 (TEM, Philips, JEM-200CX), 분말의 비표면적은 BET (Micromeritics, ASAP 2000)으로 측정하였다.  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  나노분말의 분산 안정성에 관한 실험은 다음과 같이 실시하였다. 수소이온 농도에 따른 슬러리의 분산안정성을 평가하기 위해서 ESA (Electrokinetic sonic amplitude, ESA-8000, Matec Applied Science, MA, U.S.A) 를 사용하여 입자들의 이동도를 측정하였으며, 입자계면 전위 분석(ESA) 결과를 토대로 분산안정성을 가진 조건을 결정하였다. 분산 안정성의 평가하기 위해 입자크기를 측정(Particle size analyzer, UPA 150)하여 분산 상태를 비교하였다. 수소이온 농도를 암모니아수( $\text{NH}_4\text{OH}$ )와 질산( $\text{HNO}_3$ )로 조절하였으며, 안정한 분산조건으로 수소이온농도를 조절한 후 울트라소닉으로 3분, 3회 처리하여 서스펜션을 준비하였다.

### 3. 결과 및 고찰

수열합성 공정으로  $175^\circ\text{C}$  6시간 반응하여 합성한  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  나노분말의 결정성을 X-선 회절 분석으로 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 그림에서 보이는 것과 같이 완전한 세리아 결정구조와 일치하며 완전한 고용체를 이루고 있었다. 또한 첨가한 Sm의 고용 정도를 확인하기 위하여 ICP 분석한 결과는 Table 1과 같다. 산소공공이 5%가 생성될 때 가장 이온전도가 높은 것으로 알려져 있어,<sup>21)</sup> 이를 맞추기 위하여 20 mol%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 를 첨

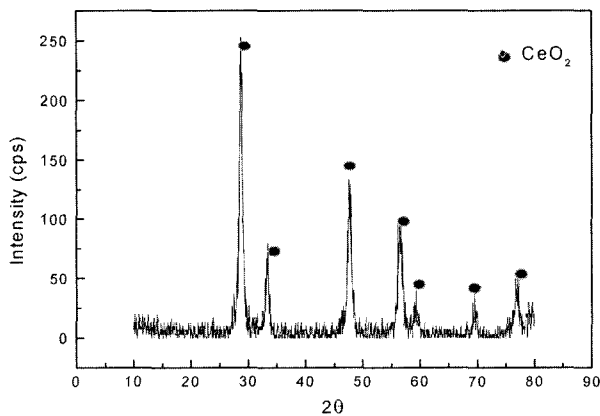


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the synthesized  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles reaction at  $175^\circ\text{C}$  for 6 h in aqueous solution.

Table 1. ICP of the synthesized  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles reaction at  $175^\circ\text{C}$  for 6 h in aqueous solution.

	Ce	Sm
Objective molarity	80 mol%	20 mol%
ICP result	79.5 mol%	20.5 mol%

가하였는데 표에서 얻어진 ICP의 결과를 보면 거의 일치하는 것으로 나타났다. X-선결과와 ICP 결과를 보면  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 와  $\text{CeO}_2$ 가 완전한 고용체를 형성한 나노 분말임을 알 수 있다. 제조한 나노분말의 형태와 크기를 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope)으로 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는 것과 같이 구형에 가까운 형상을 보이며 평균입径은  $5 \pm 2 \text{ nm}$  이다. 제조한  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  나노분말의 수계에서 분산거동은 ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude)를 이용하여 콜로이드의 전기영동학적인 거동을 조사하였다. Fig. 3은 수소이온농도에 따른 입자의 이동도이다. 합성된  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$

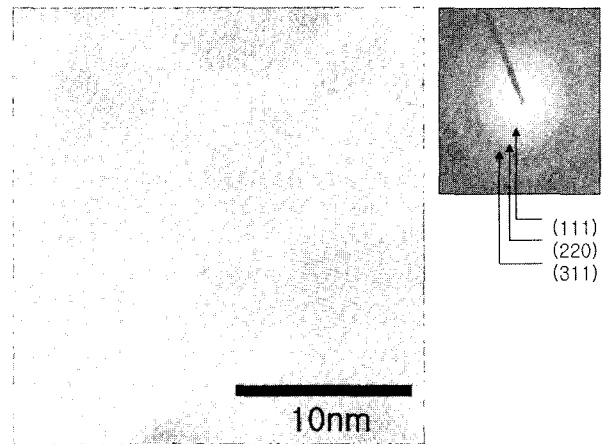


Fig. 2. TEM morphology of the synthesized  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles reaction at  $175^\circ\text{C}$  for 6 h in aqueous solution.

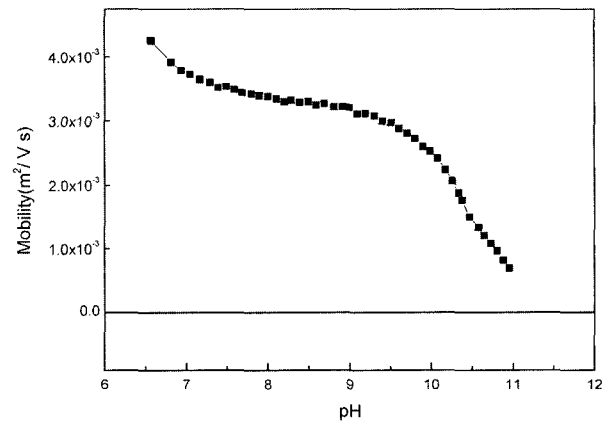


Fig. 3. Dynamic mobility change of the synthesized  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles as a function of suspension pH.

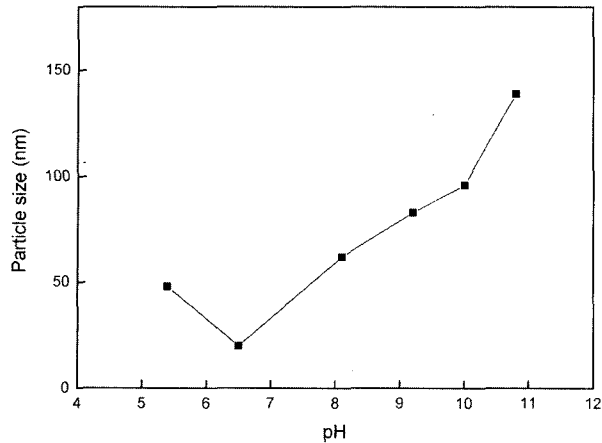


Fig. 4. Mean particles size of the synthesized  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  nanoparticles as a function of suspension pH.

분말의 콜로이드 상태에서 초기 수소이온 농도(pH) 6.5 이고, 값이 증가함에 따라 이동도는 급격히 감소하였다. 콜로이드의 pH를 산성영역으로 맞추어 이동도를 측정하지 않는 이유는 산성영역에서는  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  분말에 고용되어 있는 Sm의 해리가 발생하기 때문이다. 이러한 현상이 나노분말인 경우 넓은 표면적으로 인한 반응성의 증가로 해리속도가 빠르기 때문에 분산안정성을 유지하면서 Sm이 해리되지 않는 조건은 pH 6.5부근이 적절하다. 수소이온농도에 따른 콜로이드 입자의 응집 정도를 관찰하기 위하여 입자의 평균크기를 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. 그림에서 보면 pH 6.5일때 가장 작은 입자 크기인 약 15 nm로 측정되었고, 계속해서 pH가 증가에 따라 콜로이드 입자의 크기가 급격히 증가하는 것으로 보아 pH가 높은 상태가 입자의 응집이 큰 것으로 보인다. pH 6.5일 때 입자의 평균크기는 투과전자현미경에서 관찰된 입자보다 약 3배 정도 크게 측정되었는데 이것은 나노분말에서 나타나는 응집현상인 것으로 보인다. 따라서 수열 공정으로 제조된  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  나노분말의 수계에서 정전기적인 반발력으로 안정성을 얻기 위해서는 pH를 6.5로 조절하는 것이 좋다.

#### 4. 결 론

수열합성 공정으로  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  나노분말을 제조하여 수계에서 수소이온농도에 따르는 분산안정성을 조사하였다. 제조된  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  평균입자크기는  $5 \pm 2$  nm, 결정구조는  $\text{CeO}_2$  구조와 일치하였다.  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  나노입자의 수계에서 분산안정성은 콜로이드 상태에서 pH에 따라서 입자의 이동도, 응집입자의 평균크기 측정을 통하여 조사하였다. 콜로이드 상태에서 입자의 이동도를 측정된 결과 pH 6.5에서 가장 높은 값을 보였다. 콜로이

드의 분말크기를 수소이온 농도에 따라 측정된 결과 pH 6.5일때 가장 작은 입자 크기인 약 15 nm로 나타났다. 따라서 수열합성공정으로 제조한  $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2/x}$  나노분말이 수계에서 안정성을 가지기 위해서는 pH를 6.5로 조절하는 것이 좋다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2003-000-10361-0)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, A. Kasuya, *Mater. Trans. JIM*, **41**, 1104 (2000).
2. A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today*, **50**, 353 (1999).
3. S. H. Lee, Z. Y. Lu, S. V. Babu, E. Matijevic, *J. Mater. Res.*, **17**, 2744 (2002).
4. E. Bekyarova, P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani, *Catal. Today*, **45**, 179 (1998).
5. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2077 (1988).
6. N. Izu, W. Shin, N. Murayama, S. Kanzaki, *Sens. Actuator B: Chem.*, **87**, 95 (2002).
7. M. Jiang, N. D. Wood, R. Komanduri, *J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME*, **120**, 304 (1998).
8. H. Indaba and H. Tagawa, *Solid State Ionics*, **83**, 1 (1996).
9. X. Chu, W. Chung, L. D. Schmidt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2115 (1993).
10. Y. Hakuta, S. Onai, H. Terayama, T. Adschiri, K. Arai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1211 (1998).
11. N. C. Wu, E. W. Shi, Y. Q. Zheng, W. J. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2462 (2002).
12. M. Hirano, E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 786 (1999).
13. N. Uekawa, M. Ueta, Y. J. Wu, K. Kakegawa, *Chem. Lett.*, 845 (2002).
14. E. Verdon, M. Devalette, G. Dernazeau, *Mater. Lett.*, **25**, 127 (1995).
15. X. T. Dong, G. Y. Hong, D. C. Yu, D. S. Yu, *J. Mater. Sci. Technol.*, **13**, 113 (1997).
16. T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata, H. Mori, *Chem. Mater.*, **9**, 2197 (1997).
17. X. D. Zhou, W. Huebner, H. U. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3814 (2002).
18. P. L. Chen, I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1577 (1993).
19. A. C. Vandyk and A. M. Heyns, *J. Colloid Interf. Sci.*, **206**, 381 (1998).
20. Tartai, P., Reece, M. and Moya, J. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(2), 389 (1998).
21. H. Hayashi, R. Sagawa, H. Inaba and K. Kawamura, *Solid State Ionics*, **131**, 281 (2000).