

# 이온성액체를 이용한 다공성 산화세륨 합성

유계상<sup>†</sup> · 이부호

서울산업대학교 화학공학과  
(2009년 3월 12일 접수, 2009년 4월 21일 채택)

## Preparation and Characterization of Porous CeO<sub>2</sub> Using Ionic Liquids

Kye Sang Yoo<sup>†</sup> and Bu Ho Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 136-791, Korea  
(Received March 12, 2009; accepted April 21, 2009)

다양한 조성의 이온성액체(Ionic liquid, ILs)를 사용하여 다공성 산화세륨 입자를 제조하였다. 이온성액체의 조성에 따라서 제조된 산화세륨 입자의 세공구조 및 결정의 모양이 달라지는 것을 관찰하였다. 이온성액체에서 음이온의 수소 결합력 세기는 산화세륨의 세공을 형성하는데 결정적인 요인으로 작용하며, 양이온인 알킬 그룹의 길이에 따라 산화세륨 입자의 세공 크기 및 비표면적이 변하는 것을 확인할 수 있었다. 여러 가지 이온성액체 중에서 1-Buthyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate가 다공성 산화세륨 입자를 제조하는데 가장 효과적이었다.

Synthesis of porous CeO<sub>2</sub> particles was investigated using various ionic liquids (ILs) as an effective template. The pore structure and crystalline phase of CeO<sub>2</sub> particles was affected significantly by the composition of ionic liquids. The strength of the hydrogen bonds on the anion part of ionic liquid was an essential factor to form the pore architecture of CeO<sub>2</sub> particles. Moreover, the length of alkyl group on the cation part of ionic liquid determined the pore size and surface area of CeO<sub>2</sub> particles. Among the ionic liquids, it was found that 1-Buthyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim][PF<sub>6</sub>]) was the most effective ionic liquid to synthesize the porous CeO<sub>2</sub> particle.

**Keywords:** porous CeO<sub>2</sub>, ionic liquid, 1-buthyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

### 1. 서 론

최근 cerium (IV) oxide (CeO<sub>2</sub> Ceria) 나노입자는 UV 흡수능력, 고온에서의 높은 안정성 및 높은 강도와 활성으로 여러 응용분야에서 사용되고 있다[1,2]. 특히 CeO<sub>2</sub>나 CeO<sub>2</sub>계 물질은 고체산화물 연료전지(SOFC)[3], 촉매[4], 발광성 물질[5], 가스센서[6], 연마제[7] 및 강자성체 물질[8]과 같이 광범위한 분야에서 사용되고 있다. 따라서 많은 연구자들이 다양한 방법을 이용하여 나노구조를 가지는 CeO<sub>2</sub> 물질을 합성하고 있다. 대표적으로는 졸-겔 공정[9,10], 수열합성법[11-14], 침전법[15,16], 분무 열분해법[17] 등이 알려져 있다. 작은 입자 크기와 높은 비표면적 및 균일한 porosity와 pore size distribution을 갖는 CeO<sub>2</sub> 입자는 여러 분야에서 활성 및 효율을 높일 수 있다. 침전법은 금속 precursor를 사용하여 용액상에서의 화학반응에 의해 나노 입자를 형성하는 전형적인 화학 습식 방법이다. 일반적으로, 침전법을 통해 제조된 입자들은 무정형 상태이므로, 결정화된 물질을 얻기 위해서는 추가적인 열처리가 필요하다. 하지만 이와 같은 소성 단계에서 급격한 열적 변이 현상이 수반되어, 입자가 응집되어 결정이 성장하면서 비표면적이 급격하게 줄어들게 된다. 따라서, CeO<sub>2</sub>를 사용할 수

있는 선택의 폭을 넓히기 위해서는 고온에서도 비표면적이 높고 다공성 구조를 가지는 입자를 합성하는 것은 매우 유용하다. 본 연구에서는 이온성액체를 혼합하여 높은 비표면적과 세공을 형성하기 위한 효과적인 template로 사용하였다. 이온성액체는 증기압이 매우 낮으며, 인위적으로 구조 조합이 가능한 독특한 용매 특성을 가지고 있다[18,19]. 이와 같은 이온성액체의 특성을 고려하여 다양한 종류의 이온성액체를 template로 사용하여 고온처리 후에도 비표면적이 높은 CeO<sub>2</sub> 입자를 침전법을 이용하여 제조하였다. 낮은 증기압을 가진 이온성액체는 건조 과정 동안에 발생하는 입자의 수축 문제를 줄이는데 도움을 주기 때문에 비표면적 감소를 막아주는 역할을 하였다. 이렇게 제조된 시료들을 X선 회절법(XRD) 및 N<sub>2</sub>-물리흡착, 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 특성 분석을 하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. CeO<sub>2</sub> 입자 제조

우선 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (98.5%, Kanto) 18.5 g을 증류수 100 mL에 혼합하였다. 위의 혼합 용액 속에 이온성액체와 세륨의 몰 비가 3이 되도록 이온성액체를 첨가한 후 30 min 정도 교반하였다. 1 M 농도의 NaOH용액을 상기 혼합 용액에 천천히 첨가하여 pH가 10에 도달할 때까지 혼합한다. 이때 혼합용액에는 침전물이 생성된다. 용액 속의

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: kyoo@snut.ac.kr)

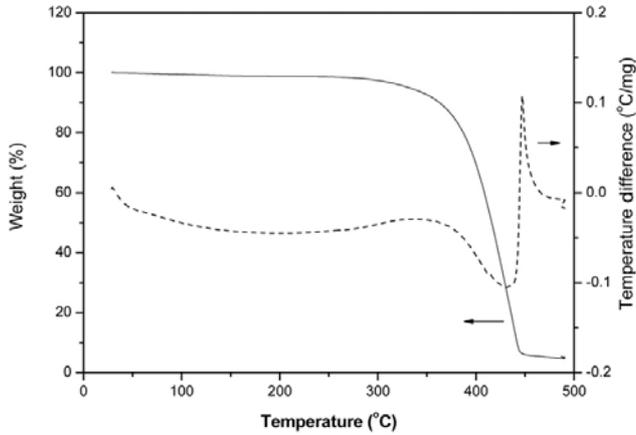


Figure 1. Thermogram of ([Bmin][PF<sub>6</sub>]) from room temperature to 500 °C.

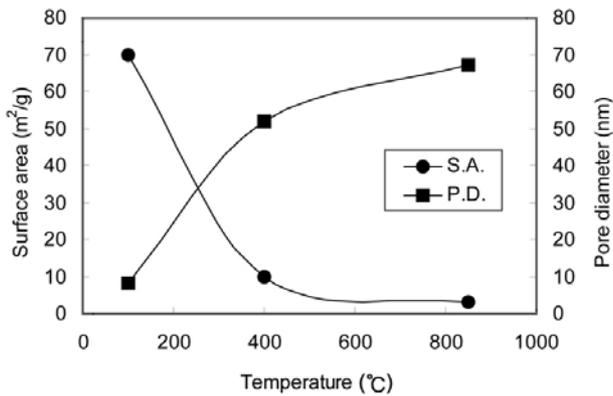


Figure 2. Effect of calcination temperature on the surface areas and pore diameter of CeO<sub>2</sub> particles.

생성물을 회수하기 위해 여과한 후에 100 °C에서 2 h 동안 건조 시켰으며, 백색 분말이 생성되었다. 생성된 분말 속에 포함되어 있는 이온성액체를 제거하기 위한 소성온도를 결정하기 위하여 TA 분석기 (STD 2960)를 이용하여 열분석을 실시하였다. Figure 1에서와 같이 500 °C 이상에서 이온성액체가 완전히 열분해 되는 것을 발견하였다. 생성된 입자 속에 포함되어있는 이온성액체와 유기물을 제거하기 위하여 850 °C에서 소성하여 CeO<sub>2</sub> 입자를 얻었다.

2.2. 입자특성분석

CeO<sub>2</sub>의 구조적인 특성은 Micromeritics ASAP 2020 장비를 사용하여 77 K에서 질소 흡-탈착 방법을 통해 측정하였다. 모든 시료는 150 °C에서 2 h 동안 He으로 전 처리시킨 후 분석을 수행하였다. CeO<sub>2</sub> 분말의 결정구조와 결정화도를 알아보기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, 측정장비로는 CuKα 회절(wavelength 1.5406 Å)을 이용하는 Shimadzu (XRD-6000) powder X-ray Diffractometer를 사용하였다. 제조된 CeO<sub>2</sub>의 나노 구조를 확인하기 위하여 투과 전자 현미경(CM20 microscope, Philips)을 사용하여 분석하였다. 각각의 시료들을 ethanol (HPLC grade, Pharmco)에 분산시킨 후, ultrasonic bath에서 15 min 간 처리하였다. 이렇게 얻어진 분산 용액은 탄소 코팅 된 구리 격자 위에서 실온에서 10 min 동안 건조하였다.

Table 1. List of Room Temperature Ionic Liquids

Symbol	Full name
[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
[Bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate
[Hmim][PF <sub>6</sub> ]	1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
[Omim][PF <sub>6</sub> ]	1-Octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

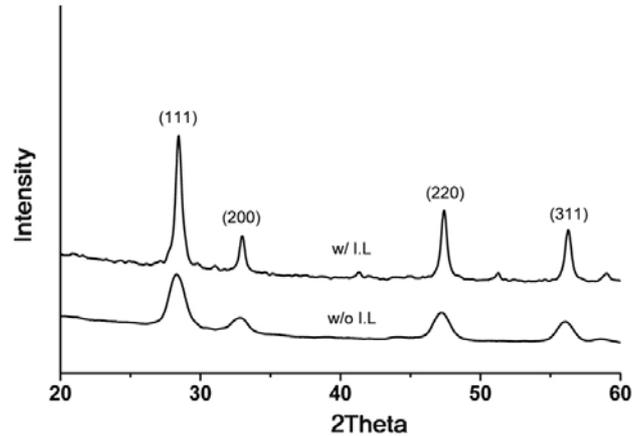


Figure 3. XRD profiles of CeO<sub>2</sub> particles prepared with ionic liquid ([Bmin][PF<sub>6</sub>]) and without ionic liquid after heat treatment 100 °C.

3. 결과 및 고찰

고온에서도 높은 비표면적을 유지하는 다공성 CeO<sub>2</sub> 입자를 제조하기 위해 여러 가지 종류의 이온성액체를 사용하여 합성하였다. 먼저 이온성액체의 영향을 알아보기 위하여 이온성액체를 첨가하지 않은 CeO<sub>2</sub> 입자를 침전법으로 합성하였다. 합성된 CeO<sub>2</sub> 입자를 100 °C, 400 °C, 850 °C에서 소성한 후 각각의 입자의 비표면적과 세공크기를 측정하여 Figure 2에 도시하였다. 소성온도가 증가할수록 입자의 비표면적은 감소하고 세공크기는 증가하는 것이 관찰되었다. 100 °C에서 소성한 입자의 경우 70 m<sup>2</sup>/g에서 850 °C 소성이후 3 m<sup>2</sup>/g으로 급격히 감소하였다. 세공크기의 경우 8 nm에서 67 nm로 증가하였다. 이는 소성온도 증가에 따른 CeO<sub>2</sub>의 결정이 성장하여 비표면적은 감소하고 결정사이의 세공크기는 증가하기 때문이다. 이러한 점은 대부분의 금속산화물 입자의 경우에 나타나는 현상이다.

이온성액체가 CeO<sub>2</sub> 입자 제조에 미치는 영향을 조사하기 위하여 상기의 침전법에 Table 1에 제시한 이온성액체를 각각 첨가하여 합성하였다. 합성된 CeO<sub>2</sub> 입자의 결정구조를 결정하기 위하여 XRD를 이용하여 분석하였고 Figure 3에 도시하였다. 이온성액체의 사용유무와 상관없이 합성된 입자들은 불순물이 포함되지 않은 순수한 CeO<sub>2</sub> 결정구조를 가지고 있었다. XRD 결과에 나타난 것과 같이 2θ = 28.8°, 33.3°, 47.7°, 그리고 56.6°에 피크가 관찰되었다. 이는 각각 Miller 지수의 (111), (200), (220), 그리고 (311)에 해당된다. 이와 같이 기존의 침전법에 이온성액체를 첨가하여도 순수한 CeO<sub>2</sub> 결정을 가지는 입자를 합성하는데 영향이 없음을 알 수 있다.

이온성액체를 이용하여 합성된 CeO<sub>2</sub> 입자 중 양이온이 동일하고 음이온이 다른 이온성액체를 사용하여 합성된 입자들을 850 °C에서

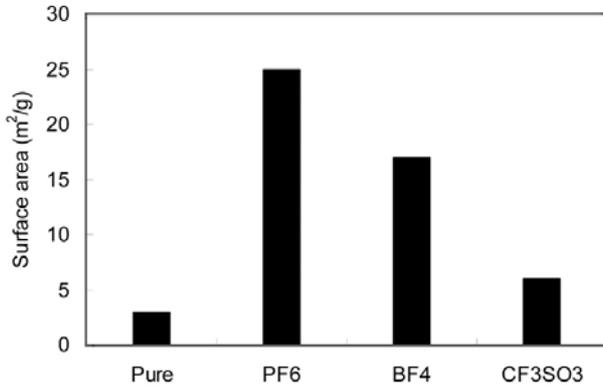


Figure 4. Effect of anion parts in ionic liquid with [Bmim<sup>+</sup>] on surface area of CeO<sub>2</sub> particles after calcination at 850 °C.

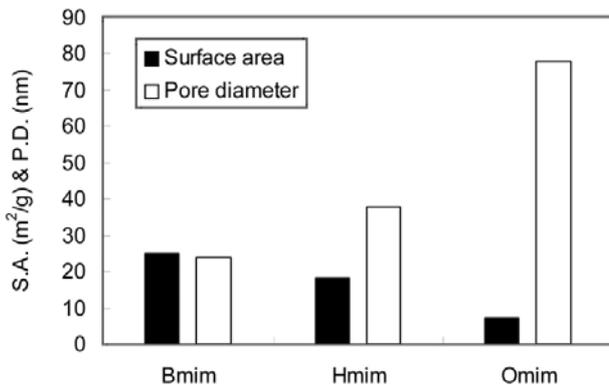


Figure 5. Effect of cation parts in ionic liquid with [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] on surface areas and pore diameter of CeO<sub>2</sub> particles after calcination at 850 °C.

소성한 후 비표면적을 측정하여 Figure 4에 도시하였다. 이온성액체를 사용하여 합성한 경우 입자의 비표면적이 이온성액체를 사용하지 않은 입자에 비해 높은 것을 확인하였다. 이온성액체는 구조유도체 (template) 물질로서 비표면적이 크고 다공성인 CeO<sub>2</sub> 입자를 형성하는데 중요한 역할을 한다. 이들 CeO<sub>2</sub> 입자의 형성 메커니즘은 자가 배열하는 이온성액체와 CeO<sub>2</sub> 입자의 효과적인 응집현상에 기인한다. 이온성액체는 겔 구조가 수축이나 붕괴되지 않고, Ce와 O원자가 일정하게 정렬된 안정한 망상구조를 형성하는데 중요한 역할을 한다. 이온성액체의 구조를 살펴보면, 음이온은 물 분자와 선택적으로 수소결합을 이루는 반면, imidazolium은 물분자와 거의 상호작용하지 않는다. 그러므로 이온성액체의 양이온 부분인 imidazolium은 물분자와 결합되어 있는 음이온과 반대방향으로 정렬되어지며, imidazolium 고리의  $\pi$ - $\pi$  결합 혹은 비극성 결합력에 의하여 stack으로 쌓이게 된다. 이와 같이 이온성액체가 일반적으로 template로 사용되는 계면활성제와 같이 효과적인 self-assembling template의 역할을 하게 된다. 즉, cerium precursor는 물과 결합되어 자가 배열된 이온성액체의 주위에서 가수분해와 축합 반응이 진행되어, 다공성의 CeO<sub>2</sub> 입자를 생성한다.

여러 가지 음이온을 가지는 이온성액체 중에서 [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]이 포함된 이온성액체를 사용하여 제조된 CeO<sub>2</sub> 입자는 열처리에 대해 구조적인 안정성을 나타내었다. 이것은 주로 이온성액체의 templating 효능에 의해 matrix 속의 세공 분포가 균일하게 형성됨으로써 얻어지는 결과라 할 수 있다. IL의 음이온의 수소결합 세기는 [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] < [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] <

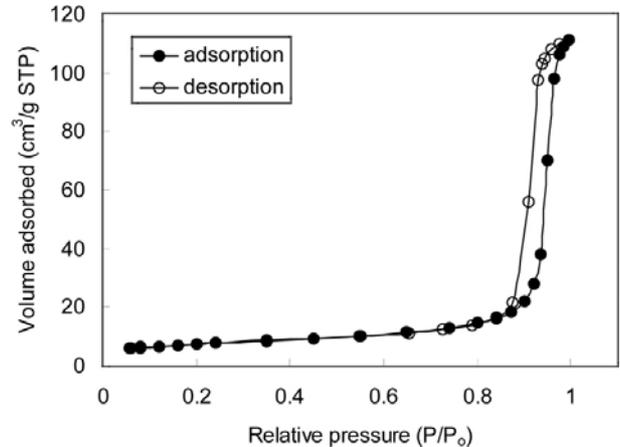


Figure 6. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of CeO<sub>2</sub> particle prepared using [Bmim][PF<sub>6</sub>] after calcination at 850 °C.

[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>의 순으로 증가된다. 수소 결합의 세기가 너무 강할 경우 IL의 자가 배열을 유도하는 imidazolium의 stack 구조의 형성을 방해하며, 포함된 과량의 물분자가 가수분해반응을 촉진하여 무정형의 입자를 형성하게 된다. 그러므로 IL의 templating 작용이 효과적으로 일어나기 위해서는 수소결합과 비극성  $\pi$ - $\pi$  결합 사이에 적절한 균형을 이루는 것이 중요하다. 실제로, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>을 포함한 이온성액체의 경우 templating 효과가 거의 없는 것으로 관찰되었다.

이온성액체 양이온의 CeO<sub>2</sub> 입자의 세공구조에 미치는 효과를 Figure 5에 도시하였다. 이온성액체 양이온 부분의 크기가 커질수록 세공의 크기는 증가하고 비표면적은 감소하였다. 합성 중 생성된 양이온 stack의 크기가 CeO<sub>2</sub> 입자의 물리적 특성에 직접적인 요인으로 작용함을 알 수 있었다. 다양한 양이온 중 [Bmim]을 사용하여 제조된 CeO<sub>2</sub>가 열처리에 대해 상대적으로 안정한 구조를 가지는 것으로 관찰되었다. 이 결과는 이온성액체 양이온의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 imidazolium의  $\pi$ - $\pi$  결합, 즉 비극성 결합의 영향이 감소되어 지기 때문으로 사료된다.

상기의 이온성액체 중 제조된 CeO<sub>2</sub> 입자의 구조적 특성을 고려해 볼 때 가장 효과적인 이온성액체는 [Bmim][PF<sub>6</sub>]로 사료된다. 보다 자세한 구조적 물질의 특성분석을 위하여 850 °C에서 소성한 CeO<sub>2</sub> 입자의 질소 흡-탈착 등온곡선을 Figure 6에 도시하였다. 이 흡착등온곡선은 IUPAC 분류에 의하면 다공 물질의 특성을 보이는 유형을 나타내었다[20]. P/P<sub>0</sub> = 0.85 (hysteresis loop)에서 흡착등온곡선은 예리한 굴곡을 나타내었고, 매우 가파른 형태의 탈착등온곡선이 관찰되었다. 이와 같은 등온곡선은 제조된 입자에 입구 크기가 비슷한 나노크기의 세공이 존재함을 의미한다[21].

이온성액체를 사용하지 않고 합성한 CeO<sub>2</sub> 입자와 [Bmim][PF<sub>6</sub>]를 이용하여 합성 CeO<sub>2</sub> 입자의 세공형태와 구조에 대한 TEM 분석결과를 Figure 6에 도시하였다. 기존의 방법으로 합성한 CeO<sub>2</sub> 입자의 경우 결정의 크기가 크고 세공이 거의 관찰되지 않았다. 하지만 이온성액체를 사용하여 합성한 입자의 경우 결정의 크기가 상대적으로 작고 다소 무질서한 세공구조가 관찰되었다. 이는 일반적으로 균일한 다공성 물질 합성하는데 사용하는 계면활성제에 비하여 이온성액체가 균일한 자기조립을 하기 어렵기 때문이다. 또한 Figure 1의 열분석에서 나타난 바와 같이 이온성액체의 급속한 열분해도 상대적으로 무질서한 세공구조 형성의 요인이다.

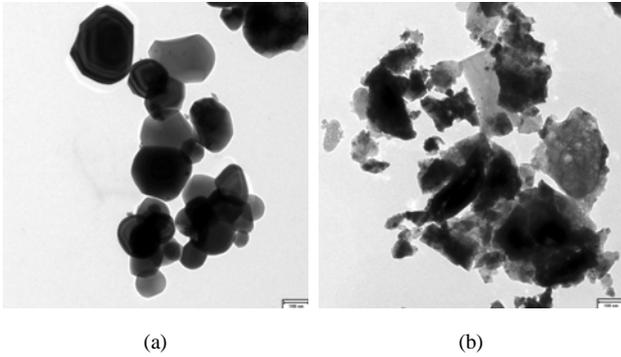


Figure 7. TEM image of samples prepared (a) without ionic liquid (b) with [Bmin][PF<sub>6</sub>] after calcination at 850 °C.

#### 4. 결 론

이온성액체를 사용한 침전법으로 높은 비표면적을 가지는 다공성 CeO<sub>2</sub> 입자를 합성하였다. 이러한 구조의 형성 메커니즘은 자가 배열하는 이온성액체가 효과적으로 응집하는데 기인한다. 특히, 이온성액체 음이온 부분의 수소결합 세기가 상기 구조를 형성하는데 결정적인 역할을 한다. 본 연구에서 사용된 음이온 중에서는 [PF<sub>6</sub>]가 적절한 세공구조를 형성하였다. 또한, 이온성액체 양이온 부분이 CeO<sub>2</sub> 입자의 세공크기 및 비표면적을 결정하는데 영향을 나타내었다. 결론적으로, 여러 가지 이온성액체 중 [Bmim][PF<sub>6</sub>]가 다공성 CeO<sub>2</sub> 입자를 제조하는데 보다 효과적이었다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, and A. Kasuya, *Mater. Trans.*, **41**, 1104 (2000).
2. A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, and G. Dolcetti, *Catal. Today.*, **50**, 353 (1999).

3. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2077 (1988).
4. E. Bekyarova, P. Fornasiero, J. Kaspar, and M. Graziani, *Catal. Today.*, **45**, 179 (1998).
5. X. J. Yu, P. B. Xie, and Q. D. Su, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5266 (2001).
6. N. Izu, W. Shin, N. Murayama, and S. Kanzaki, *Sens. Actuator B: Chem.*, **87**, 95 (2002).
7. S. H. Lee, Z. Y. Lu, S. V. Babu, and E. Matijevic, *J. Mater. Res.*, **17**, 2744 (2002).
8. Y. Liu, Z. Lockman, A. Aziz, and D. J. MacManus, *J. Phys. Condens. Mater.*, **20**, 765 (2008).
9. M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, and B. Delmon, *Chem. Mater.*, **15**, 395 (2003).
10. C. Laberty-Robert, J. W. Long, E. M. Lucas, K. A. Pettigrew, R. M. Stroud, M. S. Doescher, and D. R. Rolison, *Chem. Mater.*, **18**, 50 (2006).
11. M. Hirano and M. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, **10**, 473 (2000).
12. M. Hirano and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 777 (1996).
13. M. Hirano, Y. Fukuda, H. Iwata, Y. Hotta, and M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1287 (2000).
14. Y. Zhou and M. N. Rahaman, *Acta Mater.*, **45**, 3635 (1997).
15. X. Chu, W. Chung, and L. D. Schmidt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2115 (1993).
16. P. L. Chen and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1577 (1993).
17. L. Madler, W. J. Stark, and S. E. Pratsinis, *J. Mater. Res.*, **17**, 1356 (2002).
18. P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3773 (2000).
19. T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
20. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscow, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
21. L. Z. Wang, S. Tomura, M. Maeda, F. Ohashi, K. Inukai, and M. Suzuki, *Chem. Lett.*, **12**, 1414 (2000).