ISSN 1738-8716(Print)
ISSN 2287-8130(Online)
Particle and Aerosol Research
Part. Aerosol Res. Vol. 12, No. 2: July 2016 pp. 37-42
http://dx.doi.org/10.11629/jpaar.2016.7.1.037

# 화염분무열분해법을 이용한 이산화세륨 나노분말 제조

김 선 경[1)] · 박 수 련[1),2)] · 장 한 권[1),2)] · 장 희 동[1),2)*]
[1)]한국지질자원연구원 희유자원활용연구실
[2)]과학기술연합대학원대학교 나노재료공학전공

(2016년 4월 22일 투고, 2016년 6월 20일 수정, 2016년 6월 24일 게재확정)

# Preparation of $CeO_2$ Nanoparticles using Flame Spray Pyrolysis

Sun Kyung Kim[1)], Su-Ryeon Park[1),2)], Hankwon Chang[1),2)], Hee Dong Jan[g1),2),*]
*[1)]Rare Metals Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources*
*[2)]Department of Nanomaterials Science and Engineering, University of Science & Technology,*

## Abstract

$CeO_2$ nanoparticles were prepared by a flame spray pyrolysis from aqueous solution of cerium nitrate. The morphology, structure crystallinity and specific surface area of as-prepared nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and Brunauer-Emmett-Telle (BET). The $CeO_2$ nanoparticles about 5 nm in diameter showed a cubic fluorite structure and polyhedral morphology. The average particle size increased as the cerium nitrate concentration increased. UV absorption performance of the as-prepared nanoparticles was measured by UV-visible spectroscopy. UV absorption of $CeO_2$ nanoparticles was more effective than that of commercial $TiO_2$ nanoparticles. Effect of dopants such as Ti and Zn to $CeO_2$ nanoparticles on UV absorption properties was also investigated. In case of Ti/$CeO_2$, and Zn/$CeO_2$ nanoparticles, they showed a little higher UV absorption values compared with $CeO_2$ nanoparticles. The as-prepared nanoparticles can be promising materials with high UV absorption value.

Keywords : flame spray pyrolysis, $CeO_2$ nanoparticles, ultraviolet absorption.

* Corresponding author.
Tel : +82-42-868-3612, Fax: +82-42-86-3415.
E-mail : hdjang@kigam.re.kr

## 1. 서 론

태양 광선은 $\gamma$선, X선, 자외선, 가시광선, 적외선 라디오파 등으로 구성되어 있으며, 파장에 따라 각각 구별할 수 있다. 그 중에서 자외선은 눈으로 볼 수 있는 가시광선의 400 - 780nm 파장보다 짧은 광선으로서 UV(Ultraviolet)라 하며 태양광선 중 200-400nm 파장의 광선이다. 이는 지표에 도달하는 태양광선의 약 6%를 차지한다. 자외선은 파장범위에 따라 320~400nm까지를 UV-A, 290~320nm를 UV-B, 200~290nm를 UV-C로 구분한다(Kullavanijaya et al. 2005). UV-A는 피부 진피까지 도달하여 피부탄력 섬유의 변성과 피부 흑화를 유발하며, UV-B는 피부 깊숙이 침투하지 않지만 일광 화상이나 염증을 유발한다. 화상 능력은 UV-A에 비하여 1000배 정도 강하며 피부를 흑화 시키는 정도도 매우 크다. UV-C 이하의 단파장은 오존층에 흡수되어 지상에 거의 도달하지 않고, 우리가 인공적으로 만들어 살균이나 소독을 할 때 사용하기도 한다(Fourtanier et al., 2012, Lazovich et al., 2010). UV-C 자외선이 피부 진피까지 침투하는 정도는 약 1% 내외이다. 하지만 UV-A나 UV-B 자외선이 피부에 닿을 경우 해를 입히므로 자외선을 차단, 방지하는 것이 중요하다.

이산화티타늄(TiO2)과 산화아연(ZnO) 나노분말은 가장 일반적인 무기계 자외선 차단 물질이다. 이 물질들은 피부에 닿았을 때 안전하고 자외선이 흡수되는 파장대가 넓다는 장점으로 자외선 차단제로 우수한 차단특성을 나타내지만 고 굴절율로 인하여 자연스럽지 못한 색감과 높은 광촉매 특성으로 유기 첨가물을 분해시키는 단점이 있다(Lima et al., 2009, Chevire et al., 2006, Li et al., 2002). 반면에 이산화세륨($CeO_2$) 나노분말은 낮은 굴절률을 나타내고 자외선 흡수 능력이 뛰어나며 이산화티타늄과 산화아연보다 상대적으로 광촉매 활성이 적어 자외선차단제로 사용이 가능하다(Yabe et al., 2003). 또한 이산화세륨의 자외선 차단 성능은 입자의 크기를 나노미터로 작게 하면 라만 허용모드로의 이동 및 격자의 확대, 흡수 자외선의 단파영역으로의 이동, 전자전도성의 증가, 일산화탄소의 산화속도 증가 등의 효과를 나타내어 높은 자외선 차단 능력이 기대된다(Bumajdad et al., 2009, Leah et al., 2005, Tsunekawa et al., 1999, Zhang et al., 2003).

나노분말을 얻기 위해서 기상법, 수열합성법, 침전법, 고상연소법, 기계화학적 방법, 졸-겔법, 가스응축법, 고주파가열법 등 다양한 방법들이 시도되었다. 그 중에서 액상법의 경우에는 구형의 나노 입자의 제조가 가능하고 나노 입자의 크기 제어가 가능한 방법으로 많이 알려져 있으며 그 활용되는 분야가 많다. 하지만 액상법은 제조 단가가 높으며, 세라믹 입자의 경우 후에 열처리를 꼭 필요로 하기 때문에 파우더의 응집이나 입자의 크기가 커지는 문제점이 있어 아직 많은 개선이 필요한 것으로 알려져 있다(Chang et al., 2008a). 반면에 기상공정의 하나인 화염분무열분해법은 높은 생산성과 비교적 낮은 생산비용 때문에 상업적으로 응용되고 있다. 또한 기존 공정에 비해 방법이 간단하면서 연속 공정이 가능하고 제조된 분말의 순도가 높다는 장점을 가지고 있다(Kammler et al., 2001, Chang et al., 2008b).

본 연구에서는 화염분무열분해법을 이용하여 질산세륨으로부터 이산화세륨 나노분말을 제조하였다. 이산화세륨에 티타늄과 아연의 도핑에 따른 자외선 차단 효과를 알아보기 위하여 티타늄/이산화세륨, 아연/이산화세륨 나노분말을 추가로 제조하였다. 생성된 나노분말의 형상, 결정상, 비표면적을 TEM, XRD, BET 분석을 통하여 관찰하였다. 또한 UV-Vis 분광기를 이용하여 제조된 이산화세륨, 티타늄/이산화세륨 및 아연/이산화세륨 나노분말의 자외선흡수 능력을 상용 이산화티타늄 나노분말(Degussa, T805)과 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 이산화세륨 나노분말 제조

화염분무열분해법을 이용하여 질산세륨($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)으로부터 이산화세륨 나노분말을 제조하였다(Figure 1). 이산화세륨 나노분말을 만들기 위해 원료물질은 질산세륨($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich, 99%)을 사용하였고, 농도 0.01, 0.05, 0.1 M을 변수로 두었다. 화염분무열분해 실험장치는 전구체를 분무시키는 초음파 분무기와 확산형 화염반응기, 입자포집기로 구성되어있다. 확산형 화염반응기는 5중관으로 구성된 버너형태로서 중심관은 전구체 용액과 이송가스인 Ar (2 l/min)이 흐르고, 버너주위로 안쪽부터

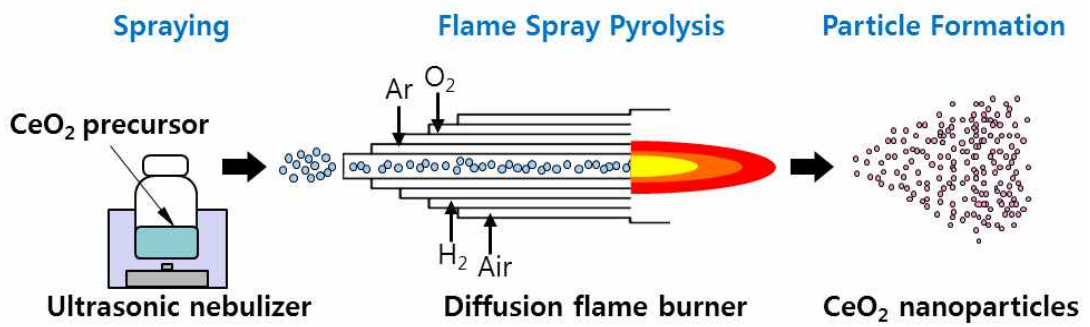


Figure 1. Schematic illustration for synthesis of $CeO_2$ nanoparticles.

Ar (1 l/min), $H_2$ (5 l/min), $O_2$ (6 l/min), Air (15 l/min) 순으로 가스를 주입되었다. 주사기 펌프로 일정속도의 전구체가 초음파 분무기로 주입되며, 분무된 액적이 Ar 가스와 함께 버너로 주입되었다. 이 액적은 화염 반응기 내부에서 산화반응을 통해 나노분말이 제조되고, 제조된 나노분말은 분말 포집기를 통하여 회수되었다.

또한 이산화세륨에 티타늄과 아연을 도핑하기 위하여 티타늄전구체($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$, Aldrich, 97%))와 아연전구체($Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich, 98%))로부터 티타늄/이산화세륨 및 아연/이산화세륨 나노분말을 제조하였다. 이때 질산세륨의 농도는 0.1 M로 고정하고 티타늄전구체/질산세륨과 아연전구체/질산세륨의 몰비가 0.01이 되도록 준비하여 화염분무열분해법을 통하여 티타늄/이산화세륨과 아연/이산화세륨 나노분말을 각각 제조하였다.

### 2.2. 분석

제조된 이산화세륨 나노분말의 결정상을 확인하기 위해 X선 회절분석(XRD, RTP 300 RC, Rigaku)을 하였고, 광 흡수 특성을 측정하기 위해 UV-Vis 분광기(S-2100, Scinco)를 사용하였다. 이때 UV-Vis 스펙트럼을 측정하기 위해 spin coater (1000 rpm)을 이용하였다. 5 wt%농도의 분말을 quartz 판에 0.1 ml 떨어뜨려 spin coating을 하여 준비하였다. 또한 나노입자의 형상을 관찰하기 위하여 투과전자 현미경(TEM, CM 12, Philips)을 사용하였고, 나노분말의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller)법을 적용한 질소흡착분석기(Quadrasorb SI, Quantachrome)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

이산화세륨 나노분말을 얻기 위하여 화염분무열분해 공정을 이용하여 다양한 세륨전구체의 농도(0.01, 0.05, 0.1 M)에서 나노분말을 제조하였다.

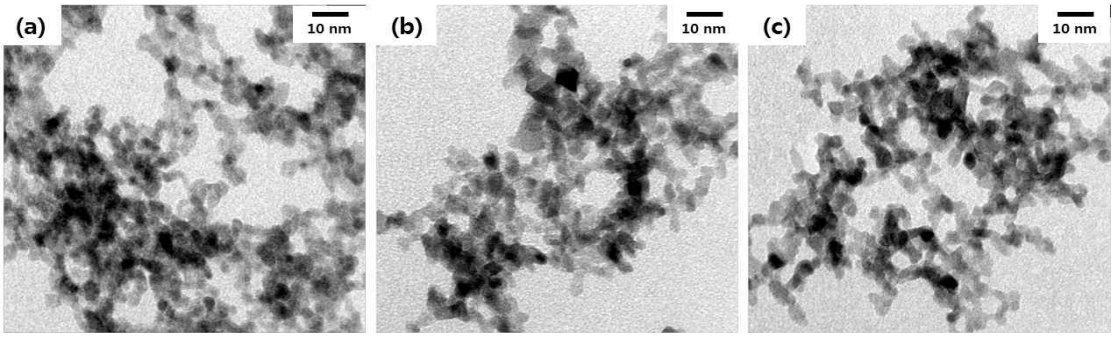


Figure 2. TEM images of the $CeO_2$ nanoparticles prepared at different concentrations of Cerium nitrate hexahydrate of 0.01 (a), 0.05 (b) and 0.1 M (c).

Figure 2의 TEM 분석 결과 세륨전구체 농도가 0.01 M에서 0.1 M로 증가할수록 평균 입자크기는 약 5 nm에서 8 nm로 커지는 것을 확인 할 수 있었으며, 모든 조건에서 균일한 입자크기 분포를 갖는 다면체 형상을 나타내고 있다. BET 분석으로부터 이산화세륨 나노분말의 비표면적을 조사한 결과 세륨전구체의 농도가 0.01, 0.05, 0.1 M일 때 225, 210, 205 m2/g순으로 각각 나타냈다. 이 결과는 비표면적이 줄어들수록 큰 입자크기를 나타내므로 TEM 분석 결과의 세륨전구체 농도가 높아질수록 평균 입자크기가 증가한 것과 같은 경향을 보인다.

Figure 3 (a)는 다양한 농도에서 제조된 이산화세륨 나노분말의 XRD 분석결과를 보여준다. 이산화세륨 나노분말의 XRD 분석결과 모든 샘플에서 Cubic Fluorite (JCPDS#43-1002)의 결정상이 뚜렷하게 관찰되었으며 세륨전구체의 농도가 증가 할수록 intensity가 높아지는 것을 알 수 있었다. 또한 Scherrer 식을 통하여 결정 크기를 계산해 본 결과 세륨전구체의 농도가 0.01, 0.05, 0.1 M로 높아질수록 결정크기는 4.3, 6.1, 7.0 nm를 나타내고 있다. 이 결과는 농도가 높은 전구체로부터 나노분말이 제조될 때 고온에서 나노분말 간의 소결 현상이 발생하여 결정상 및 평균입자크기가 증가한 것으로 판단된다.

제조된 이산화세륨 나노분말의 자외선 차단율을 확인하기 위해 광 흡수 스펙트럼을 측정하였다 (Figure 3(b)). 자외선 차단율을 비교하기위하여 상용 이산화티타늄 나노분말(T805, Degussa)을 이용하였다. 그 결과 다양한 전구체 농도에서 제조한 모든 이산화세륨 나노분말은 상용 이산화티타늄 나노분말보다 높은 흡수율을 보여주고 있다. 특히 UV-A지역에서 흡수율이 상용제품보다 두드러지게 높았다. UV-A지역의 최대흡수율을 보인 350 nm 파장을 기준으로 세륨전구체 0.1 M, 0.05 M, 0.01 M은 상용 이산화티타늄보다 광 흡수율이 24, 27, 30 %로 각각 증가 한 것을 확인하였다. 따라서 이산화세륨 나노분말이 자외선 차단제로 응용될 경우에 우수한 효과를 나타낼 것으로 기대된다. 또한 세륨전구체 농도가 0.1 M에서 0.01 M로 감소 할수록 자외선 차단율은 증가하는 것을 나타냈다. 이 결과는 이산화세륨 나노입자의 평균크기가 작을수록 라만 허용모드로의 이동 확대, 증가된 흡수 전자전도성과 일산화탄소의 산화속도 등의 효과로 높은 자외선 흡수율을 나타냈으며 더 나아가 자외선 차단효율이 증가한 것으로 판단된다(Bumajdad et al., 2009, Leah et al., 2005, Zhang et al., 2003).

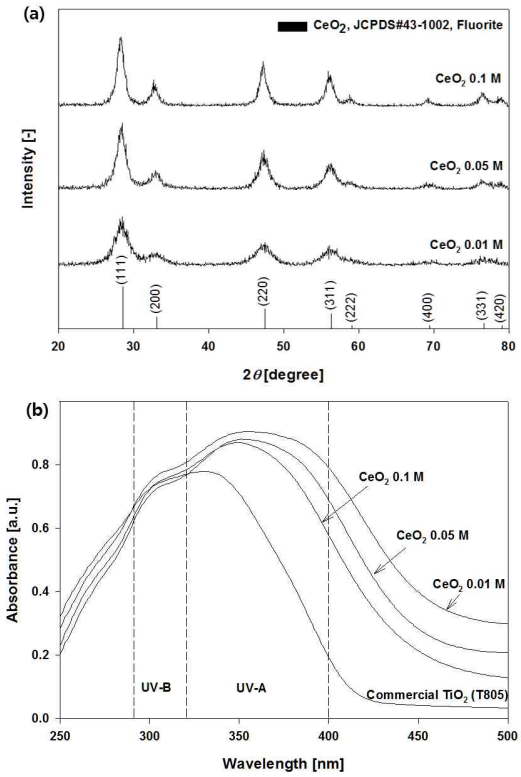


Figure 3. X-ray diffraction patterns (a) and UV-Vis absorption (b) of the $CeO_2$ nanoparticles prepared at different concentrations of Cerium nitrate hexahydrate of 0.01, 0.05 and 0.1 M.

이산화세륨 나노분말 뿐만 아니라 이산화티타늄과 산화아연 나노분말 역시 가장 일반적인 무기계 자외선 차단 물질이다. 이산화세륨에 티타늄과 아연을 도핑 시 자외선 차단효과를 조사하기 위하여 티타늄/이산화세륨과 아연/이산화세륨 나노분말을 각각 제조하였다. 세륨전구체의 농도는 0.1 M로 고정하고, 티타늄전구체/세륨전구체과 아연전구체/세륨전구체의 몰비가 0.01로 조정하여 제조하였다. Figure 4의 TEM 분석결과에는 도핑된 나노분말들의 형상을 나타내었다. 도핑을 하지 않은 이산화세륨

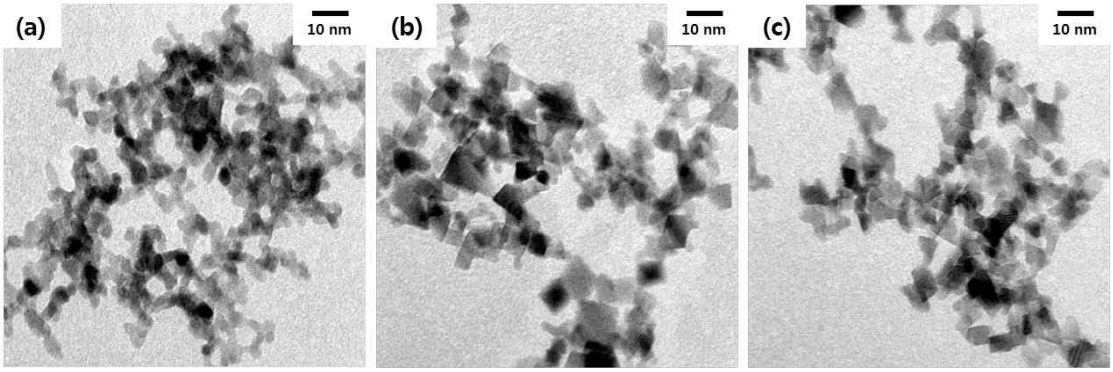


Figure 4. TEM images of the $CeO_2$ (a), Ti/$CeO_2$ (b) and Zn/$CeO_2$ (c) nanoparticles ($CeO_2$= 0.1 M, molar ratio of Ti/Ce= 0.01, molar ratio of Zn/Ce= 0.01).

나노분말보다 티타늄/이산화세륨과 아연/이산화세륨 나노분말이 평균입자크기가 조금 증가하였으며, 도핑 후에 뚜렷한 각형의 다면체 형상을 보였음을 알 수 있었다.

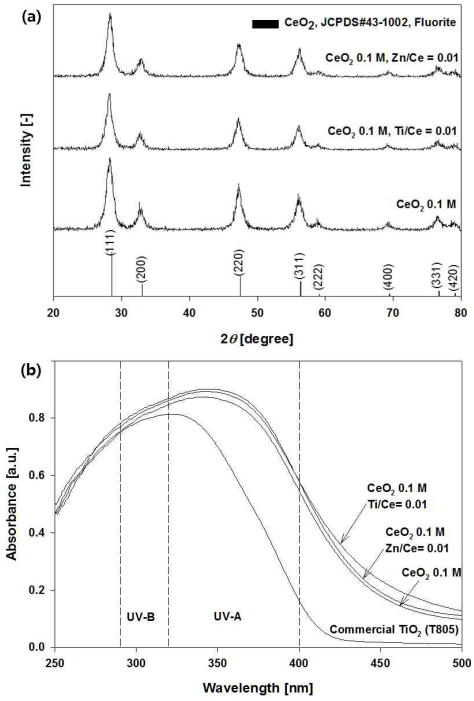


Figure 5. X-ray diffraction patterns (a) and UV-Vis absorption (b) of the $CeO_2$, Ti/$CeO_2$ and Zn/$CeO_2$ nanoparticles ($CeO_2$= 0.1 M, molar ratio of Ti/Ce= 0.01, molar ratio of Zn/Ce= 0.01).

제조된 티타늄/이산화세륨과 아연/이산화세륨 나노분말의 결정상을 XRD로 분석한 결과 모두 뚜렷한 Cubic Fluorite (JCPDS#43-1002)의 결정상이 관찰되었다(Figure 5 (a)). 반면에 티타늄이나 아연의 결정상은 보이지 않은데 이 결과는 티타늄전구체와 아연전구체가 세륨전구체보다 농도가 상대적으로 낮기 때문이다. XRD결과로부터 결정크기를 계산해 본 결과 도핑을 하지 않은 이산화세륨 나노분말은 7.0 nm를 나타내고 도핑 한 티타늄/이산화세륨과 아연/이산화세륨 나노분말의 결정크기는 8.3 nm와 7.6 nm를 각각 나타낸다. 이산화세륨에 티타늄과 아연으로 도핑함으로써 면간 거리의 증가로 결정크기가 약간씩 증가한 것으로 보인다.

Figure 5 (b)에서 UV-vis 스펙트럼으로 이산화세륨, 도핑된 티타늄/이산화세륨 및 아연/이산화세륨 나노분말들을 상용 이산화티타늄 나노분말과 자외선 흡수 능력을 비교하였다. 그 결과 이산화세륨 나노분말과 도핑된 나노분말 모두 상용 이산화티타늄 나노분말보다 자외선 영역에서 훨씬 높은 흡수능을 나타냈다. UV-A지역의 최대흡수율을 보인 350 nm 파장을 기준으로 이산화세륨, 도핑된 티타늄/이산화세륨 및 아연/이산화세륨 나노분말은 상용 이산화티타늄보다 광 흡수율이 24, 26, 29 %로 각각 증가 한 것을 확인하였다. 반면에 이산화세륨 나노분말과 도핑된 나노분말간의 흡수능 차이는 도핑한 나노분말이 이산화세륨 나노분말보다 약간 증가했을 뿐 그 차이는 미비하였다. 이 결과는 이산화세륨 나노입자가 충분히 자외선영역에서 높은 흡수력을 보이고 있어서 티타늄이나 아연이 도핑되어도 큰 차이가

나지 않았고, 티타늄과 아연이 도핑된 농도가 기존의 이산화세륨 농도보다 상대적으로 너무 적어 자외선 흡수능에서 큰 효과를 나타내지 않은 것으로 판단된다.

## 4. 결론

화염분무열분해법을 이용하여 이산화세륨, 티타늄/이산화세륨 및 아연/이산화세륨 나노분말을 성공적으로 합성하였다. 이산화세륨 나노분말은 다면체 형상을 가졌으며 세륨 전구체 농도가 증가할수록 입자크기는 약간씩 커지고, 비표면적은 작아졌다. 결정구조는 전구체 농도와 관계없이 모두 Fluorite 구조를 가졌고, 전구체 농도가 증가했을 때 결정크기도 증가하였다. 티타늄과 아연을 도핑한 경우에 티타늄/이산화세륨과 아연/이산화세륨 나노분말의 결정크기와 입자크기가 모두 증가하였다. 상용 이산화티타늄 나노분말과 합성한 이산화세륨, 티타늄/이산화세륨 및 아연/이산화세륨 나노분말의 자외선 흡수특성을 비교한 결과 제조한 모든 나노분말이 상용 이산화티타늄 나노분말보다 자외선 영역에서 최대 30%로 더 높은 흡수능력을 보였다. 그 결과로 이산화세륨 및 도핑된 나노분말들은 자외선 차단제로 이용 가능함을 보여주고 있다.

## 감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 기관고유사업사업인 “흑연을 이용한 그래핀계 에너지저장소재 제조 실증화기술개발”에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

## References

Chang, H., Kim, S.J., Jang, H.D., Choi, J.W. (2008a). Synthesis routes for titania nanoparticles in the flame spray pyrolysis, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 313-314, 282-287.

Chang, H., Park, J., Jang, H.D. (2008b). Flame synthesis of silica nanoparticles by adopting two-fluid nozzle spray, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 313-314, 140-144.

Chevire, F., Munoza, F., Bakera, C.F., Tessiera, F., Larchera, O., Boujdayb, S., Colbeau-Justinb, C., Marchanda, R. (2006). UV absorption properties of ceria-modified compositions within the fluorite-type solid solution $CeO_2$-$Y_6WO_{12}$, Journal of Solid State Chemistry, 179, 3184-3190.

Fourtanier, A., Moyal, D., Seite, S. (2012). UVA filters in sun-protection products: regulatory and biological aspects, 11, 81-89.

Kammler, H.K., Madler, L., Pratsinis, S.E. (2001). Flame synthesis of nanoparticles, Chemical Engineering & Technology, 24, 583-596.

Kullavanijaya, P., Lim, H.W. (2005). Photoprotection, Journal of the American Academy of Dermatology, 52, 937-58.

Lazovich, D., Vogel, R.I., Berwick, M., Weinstock, M.A., Anderson, K.E., Warshaw, E.M. (2010). Indoor tanning and risk of melanoma: a case-control study in a highly exposed population, Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention, 19, 1557-1568.

Li, R., Yabe, S., Yamashita, M., Momose, S., Yoshida, S., Yin, S., Sato, T. (2002). Synthesis and UV-shielding properties of ZnO- and CaO-doped $CeO_2$ via soft solution chemical process, Solid State Ionics, 151, 235-241.

Lima, J.F.d., Martins, R.F., Neri, C.R., Serra, O.A. (2009). ZnO:$CeO_2$-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers, Applied Surface Science, 255, 9006-9009.

Yabe, S., Sato, T. (2003). Cerium oxide for sunscreen cosmetics, Journal of Solid State Chemistry, 171, 7-11.