

## Fabrication and thermal stability of flower-like CeO<sub>2</sub> with high surface area via anisotropic crystallization of carbonate precipitation

Hanbit Kim and Tae Ho Shin<sup>†</sup>

Energy Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Jinju 52851, Korea

(Received July 11, 2019)

(Revised July 22, 2019)

(Accepted August 12, 2019)

**Abstract** Cerium oxide (CeO<sub>2</sub>, often called as Ceria) is one of the valuable rare earth oxide materials, which has been widely used for high temperature applications such as solid oxide fuel cells, automotive three-way catalysts and oxygen storage capacity. Considering those application, it is important to improve high redox and thermal stability with high surface morphology because the high surface area of CeO<sub>2</sub> could improve the catalytic reactivity at high temperature conditions. Herein we successfully fabricated hierarchical flower-like CeO<sub>2</sub> deposited via controlling pathway of precipitation reaction to supply carbonate ion lead to the flower-like morphology. The hexagonal lattice system of precipitated precursor shows better thermal stability than orthorhombic one during thermal cycling condition.

**Key words** Cerium oxide, Ceria, Carbonate precipitation, Thermal stability, Flower-like

## 탄산염 침전 전구체의 결정 이방성 제어를 통한 고 비표면적 flower-like CeO<sub>2</sub> 분말의 제조 및 고온 안정성 평가

김한빛, 신태호<sup>†</sup>

한국세라믹기술원 에너지소재본부, 진주, 52851

(2019년 7월 11일 접수)

(2019년 7월 22일 심사완료)

(2019년 8월 12일 게재확정)

**요약** 산화세륨(CeO<sub>2</sub>)은 고체산화물연료전지, 자동차 삼원 촉매, 산소 캐패시터 소재 등의 고온환경에서 구동되는 촉매 응용분야에 널리 활용되고 있으며 중요한 희토류 산화물 중에 하나이다. 고온 환경에서 CeO<sub>2</sub>의 우수한 촉매 활성을 유지하기 위하여 초기 합성단계에서 높은 비표면적을 갖는 미세구조 제어 연구와 나노 미세구조가 고온 열 사이클과 산화-환원 사이클 변화에서 안정하도록 하는 연구가 필요하여 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 탄산염 침전법의 전구체 결정화 단계에서의 이방성을 정밀 제어하여 고 비표면적의 flower-like CeO<sub>2</sub>를 성공적으로 합성할 수 있었다. 또한, 서로 다른 탄산염이온 침전제의 침전 반응 경로 제어를 통한 침전 수화물 전구체의 이방적 결정 특성으로부터 최종 고 비표면적 CeO<sub>2</sub> 산화물의 미세구조 제어와 고온 안정 제어를 확인하고 특성을 평가하였다.

### 1. 서론

첨단산업에서는 기존에 사용되는 부품 소재의 한계 극복이 필요하여 새로운 혁신적 소재 기술 개발이 급속히 요구되고 있다. 이러한 기술적 수요는 신소재의 발현을 통한 혁신적 성능 개선뿐만 아니라 소재 생산 공정에서 소요되는 경비 절감의 연구 방향으로도 발현된다. 대표

적인 예로 희토류 소재를 이용해 이전에 만들어진 귀금속 촉매 소재를 대신할 수 있는 물성을 가짐과 동시에 귀금속류 저감이 가능한 연구와 기존 제품의 생산 단가를 감소시키는 연구 등이 활발히 진행되고 있다[1,2]. 그 중 대표적인 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria)은 희토류 원소 중 가장 많은 매장량을 보이며 뛰어난 전기화학적 성질을 바탕으로 촉매, 센서, 연료전지 등 많은 분야에 주요하게 사용되고 있다[1-3]. 산화세륨이 다양하게 활용될 수 있는 이유는 산화-환원 환경변화에 따른 세륨의 산화수(Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>) 변화로 인해 우수한 촉매 활성과 전자전도성/

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: ths@kicet.re.kr

이온전도성의 혼합전도성을 가지며, 산소 저장 용량이 크기 때문이다. 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria)는 fluorite의 결정 구조를 가지고 있으며 고온의 산화-환원 분위기에서 결정 구조의 상변이 없이 가역적 산화와 탈산화에 대한 산소저장능(Oxygen Storage Capacity)이 크기 때문이다. 그런 이유로 산소 저장 촉매, 자동차 배기가스 정화 시스템 삼원 촉매, 고체산화물 연료전지 전해질/전극 촉매 소재 등의 고온 촉매 분야에 적용되고 있다.

앞서 언급한 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria)의 고온 촉매 분야 활용에 있어서 가장 중요하게 요구되는 성능 중 하나는 고온에서 높은 촉매 활성을 유지하기 위하여 미세 구조적 안정성과 산화-환원(REDOX: Reduction & Oxidation) 환경에 구조적/화학적 안정성을 확보하는 것이다. 일반적인 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria)의 용융점은 2400°C 고온이며 높은 내 화학성을 가지고 있지만, 산화-환원 반응에서의 민감한 (Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>) 산화수 변화 대응과 이에 따른 Ce<sup>3+</sup>의 높은 확산 활성으로 일부 환원 CeO<sub>2-x</sub> 입자가 500°C 이상에서 소결 응집이 쉽게 일어나 고온에서 촉매 활성 열화가 일어나는 경향을 보인다. 고체산화물연료전지와 자동차 배기가스 후처리 장치에 적용되는 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria) 촉매는 대부분 700~800°C 이상의 온도에서 노출되기 때문에 산화물 촉매의 표면 활성이 소결 응집에 의해 열화 되지 않도록 초기 높은 비표면적 구조를 유지하거나 고온 안정성을 확보하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 탄산염 침전법으로 제조되는 고비표면적 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria)이 고온 안정성을 갖도록 하기 위하여 탄산염 침전의 전구체 단계에서 Cerium hydroxide 결정구조의 이방성 제어를 통해 열 안정성과 flower-like cerium oxide 미세구조 형성을 연구하였다. 또한, 본 연구를 통하여 탄산염 침전법으로 최적화된 flower-like cerium oxide 분말을 합성하였으며, 고온 환경 노출에서 flower-like cerium oxide 비표면적 감소를 저하에도 긍정적인 영향이 있음을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

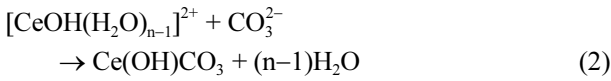
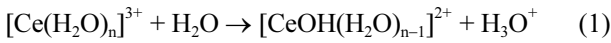
CeO<sub>2</sub> 합성을 위하여 금속 전구체로는 Cerium(III) nitrate hexahydrate(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 98.0 %, Wako Chemical Co. Japan), Palladium(II) nitrate(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 99.9 %, Wako Chemical Co. Japan)를 출발 물질로 사용하였으며 침전제로는 탄산암모늄(Ammonium carbonate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Assay 30 %, Junsei Co. Japan)과 요소(NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, 98 %, Junsei Co. Japan)를 사용하였다. 0.5 M의 Cerium nitrate 금속 질산염 수용액에 0.25 M 탄산암모늄 전구체 수용액을 서서히 첨가하여 Ce<sup>3+</sup> 이온과 탄산이온이 결합

한 Ce(OH)CO<sub>3</sub>의 육방정계(hexagonal) 전구체 침전물이 형성되도록 100°C에서 12시간 가열하고 세척과 건조 과정을 거쳐 침전 분말을 제조하였다. 또한, 중간 침전물 전구체의 결정성을 제어하기 위하여 탄산암모늄 대신 요소를 이용한 경우 0.01 M의 Cerium nitrate 금속 질산염 수용액과 0.05 M 요소를 혼합하여 녹인 수용액을 사방정계(orthorhombic)의 Ce<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>O 전구체 침전물이 형성되도록 위와 같은 방법으로 100°C에서 12시간 가열과 세척/건조 과정을 거쳐 세륨 수산화 침전물 전구체 분말을 합성하였다. 서로 다른 결정 배향의 두가지 세륨 수산화 전구체 침전물들을 CeO<sub>2</sub>의 결정성을 확보하고자 300°C에서 1시간 동안 하소 처리하여 산화물 결정 분말로 각각 합성하였다.

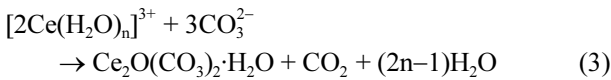
결정 구조 분석은 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD SA-HFM3, Rigaku, Japan)을 이용하여 40 kV 가속전압에서 300 mA 전류로 회절각 2θ 범위로 10~100°로 측정하여 분석하였다. 합성된 전구체분말과 하소 결정화된 산화물 입자의 미세구조 형성은 주사전자현미경(SEM, SM-300, TOPCON, Japan)을 이용하였고 비표면적 분석기를 통하여 300°C 질소 분위기 열처리를 통해 수분이 제거된 분말의 비표면적 BET를 측정하였다. 서로 다른 결정 배향의 침전 수산화물 전구체에서 출발한 두가지 CeO<sub>2</sub> 합성 분말과 Pd 표면 처리 CeO<sub>2</sub> 합성 분말의 고온에서의 열 안정성을 확인하기 위하여 자동차 촉매 및 고체산화물연료전지(SOFCs, Solid Oxide Fuel Cells) 구동 조건과 유사한 750°C 이상에서 12시간 열처리 진행한 후 미세구조 변화와 비표면적 변화를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

산화세륨(Ceria)의 대표적인 합성방법으로는 침전법과 졸-겔(sol-gel)법 등의 습식 화학 공정이 있으며 결정화를 위한 중간 전구체 침전물인 세륨수산화물을 거쳐 결정화된 CeO<sub>2</sub> 산화물의 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria) 입자를 얻을 수 있다. 용액에서 금속 양이온 형태로 존재하는 Ce<sup>3+</sup> 금속 이온을 수산화물 형태로 침전되도록 탄산염, 황산염, 질산염 등으로 산-염기 반응을 유도하는 방법이 대표적이며[6-8], 본 논문에서는 탄산염의 출발 물질로 탄산암모늄과 요소로 반응을 제어하고 최종 산화물의 미세구조를 제어하였다. Ce<sup>3+</sup> 금속염의 산성 용액에서의 침전제로 탄산암모늄(Ammonium carbonate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 이용하는 경우 pH 조절을 통해 최종적인 침전반응으로 Ce 금속이온 수산화물 침전 전구체가 형성 되었으며 그 순차적인 반응 식은 다음과 같이 예측할 수 있다[9-14].



반면 요소(요소,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )를 침전제로 사용할 경우, 요소가 고온에서 가수분해를 통해 산성 수용액내에서 이산화탄소와 탄산염이온을 생성시키는 것으로 예상되며 다음과 같은 화학반응식으로  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  형태의 침전 수화물 전구체보다 결정 배향의 이방적 구조가 심화되는  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  형태의 수화물이 형성되는 것을 관찰하였다.



이러한 두가지 서로 다른 침전제의 침전 반응 경로에 따른 침전물 형성 반응의 차이는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 수화물의 결정배향성으로 인한 침전물 전구체의 미세 구조 차이를 갖게 됨을 주사전자현미경(SEM) 이미지를 통해 확인하였다. 탄산암모늄의 침전제로부터 출발하여 침전된  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ 의 수화물 침전체는 일반적으로 약  $100^\circ\text{C}$ 의 고온 반응을 통해 육방정계(hexagonal)구조의 결정성을 갖는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서의 수

화물의 침전 형상에서도 유사한 현상으로 Fig. 1(a)에서와 같이 특정배향성이 없이 구형에 가까운 응집체로 침전된 것을 확인하였다[14]. 반면에 요소 침전제를 이용하는 경우는 사방정계(orthorhombic)구조의  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  수화물이 침전된다고 알려져 있으며 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 결정 이방성을 갖는 구조의 미세 구조로 침전됨이 본 연구에서도 관찰되었다[9]. 또한 위에서 언급한 서로 다른 침전 반응 경로에 따라 각각 육방정계(hexagonal) 구조의  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  수화물 침전 전구체와 사방정계(orthorhombic) 구조의  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  수화물이 침전물이 형성되었음을 Fig. 2의 X-선 회절(XRD) 분석 결과에서도 명확하게 확인되었다.

침전 반응을 통해 얻어진 두가지 다른 형태의 수화물 전구체 분말 모두  $300^\circ\text{C}$  이상의 하소 열처리 과정을 통해서 산화세륨(Ceria)로 결정화되는 것을 Fig. 3의 XRD 패턴에서 확인하였다. 일반적으로 사방정계(orthorhombic) 침전 수화물 전구체는 고온의 조건에서 충분한 에너지가 공급될 경우 Ce-O와 O-H 결합의 분열(cleavage)를 통해, 두개의 육방정계(hexagonal) 전구체  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ 를 형성한다고 알려져 있으며 하소열처리를 통해 다음과 같은 반응식(4)로 산화물로 결정화가 진행된다[12]. 두가지 다른 형태의 침전 수화물 전구체는 최종적으로 같은 반

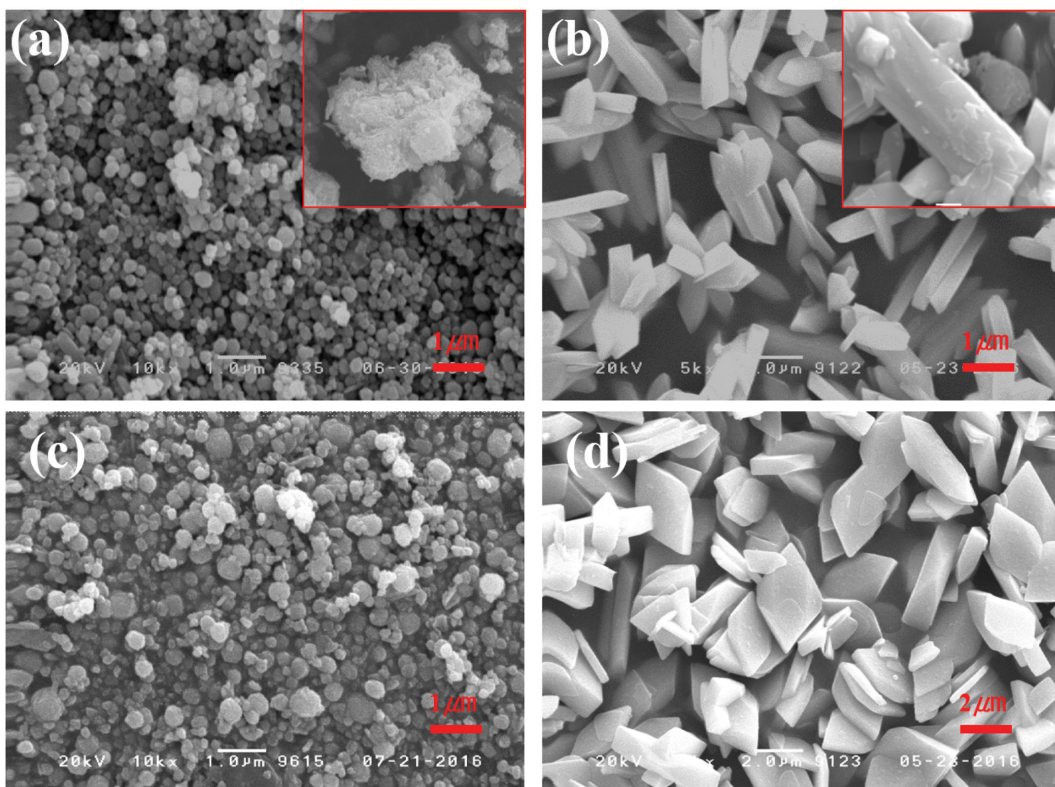


Fig 1. SEM images showing the fabricated powder via acid-base precipitation methods. The different precipitated precursors: (a)  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  from ammonium carbonate reaction, (b)  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  from urea reaction and the calcined  $\text{Ce}_2\text{O}$  powders at  $300^\circ\text{C}$  for 1 hr: (c) that calcination of (a)  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ , (d) that calcination of (b)  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

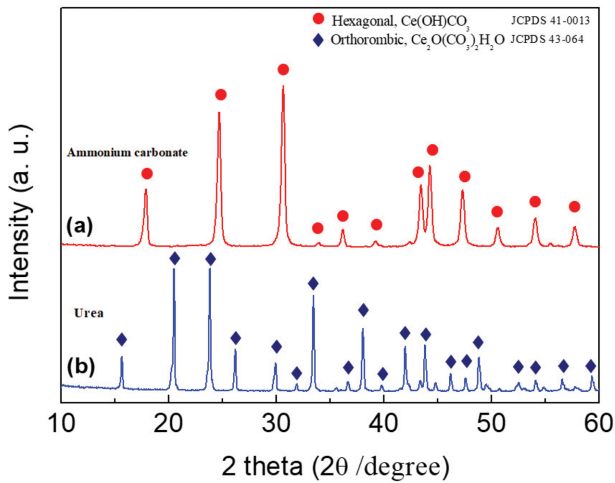


Fig. 2. XRD patterns showing the fabricated powder via acid-base precipitation methods. The different precipitated precursors: (a) Hexagonal Ce(OH)CO<sub>3</sub> from ammonium carbonate reaction, (b) Orthorhombic Ce<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O from urea reaction.

응식으로 결정화가 진행된 것으로 판단된다.

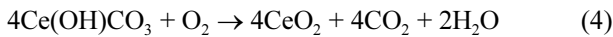


Fig. 1(c)~1(d)는 하소 후 두가지 각각의 미세구조 분말 형태의 SEM 이미지 사진으로서 하소과정에서 결정화가 된 산화물 분말들은 다소 입자의 응집과 성장이 있었으나, 침전 수화물 전구체의 미세구조 형태를 그대로 유지하고 있음을 확인하였다. 따라서 최종 단계의 산화세륨(Ceria) 합성 분말의 미세구조 형태를 침전 수화물의 결정 배향 이방성을 이용하여 제어할 수 있음이 확인되었다. 또한, 육방정계(hexagonal)와 사방정계(orthorhombic) 수화물 침전 반응을 침전제 투입 조건과 반응 열처리 조건을 통해 반응 혼합 경로 제어를 할 수 있을 것으로 Fig. 4와 같은 모식도를 예상하였다. 두가지 반응경로에서 각각 나타나는 서로 다른 미세구조 형태의 수화물 침전 반응의 혼합 제어를 통해 고비표면적의 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria) 산화물 미세구조를 형성할 것으로 판단되

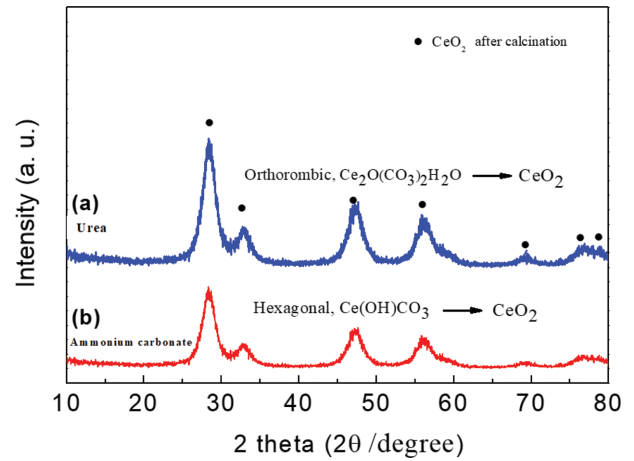


Fig. 3. XRD patterns showing the fabricated CeO<sub>2</sub> powder via calcination at 300°C for 1 hr acid-base precipitation methods: (a) CeO<sub>2</sub> pattern from calcination of orthorhombic Ce<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O from urea reaction, (b) of orthorhombic hexagonal Ce(OH)CO<sub>3</sub> from ammonium carbonate reaction.

었다. 따라서, 본 연구에서 더 나아가 탄산암모늄과 요소의 혼합 침전제를 활용하여 위에 언급한 반응식(2)와 (3)이 순차적으로 또는 동시에 일어나도록 침전 반응을 설계하여 온도, pH, 승온 속도 등의 반응속도제어 변수를 적절히 조절하였다. 반응 속도 제어를 통해 수화물의 서로 다른 두가지 결정구조가 한가지 반응 경로에서 순차적으로 반응하여 함께 공존하는 것을 Fig. 5의 XRD 패턴 분석을 통해서 확인하였다.

이렇게 합성된 육방정계(hexagonal)와 사방정계(orthorhombic) 수화물 혼합 전구체의 미세구조 형태는 고 비표면적을 갖는 형태였으며 위와 같은 하소 열처리 조건에서도 미세구조 형태의 변화 없이 Fig. 6에서 보는 바와 같은 미세구조의 최종적인 flower-like CeO<sub>2</sub>의 고 비표면적의 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria) 산화물로 결정화 되었다.

합성된 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria) 산화물의 고온 구동 환경에서의 구조적 안정성을 평가하기 위하여 500~770°C가

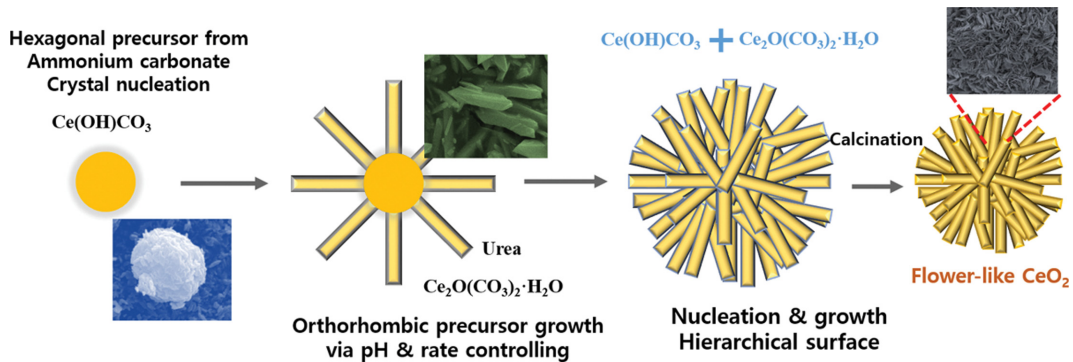


Fig. 4. Schematic diagram of controlling acid-base reaction to fabricate high surface flower-like CeO<sub>2</sub> via co-precipitation with Ammonium carbonate and Urea.

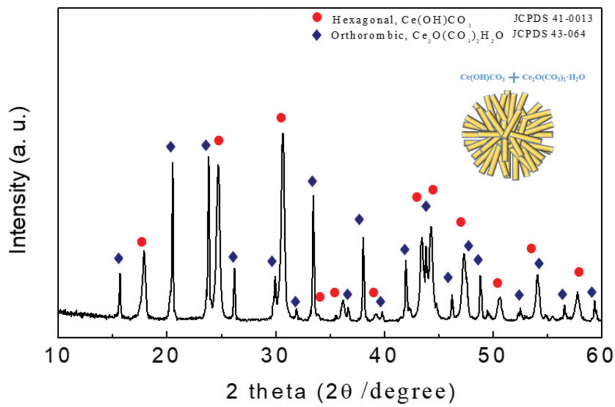


Fig. 5. XRD pattern showing the precipitation precursor from acid-base precipitation methods; the complex precursor consists of orthorhombic  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and hexagonal  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  mixture.

지 구간별로 급속하게 승온하고 12시간 고온에 노출하여 thermal aging을 실시한 후 평가 전후의 비표면적 변화에 대하여 Fig. 7과 같이 분석하였다. 탄산염 침전 반응에

서 얻은 육방정계(hexagonal)와 사방정계(orthorhombic) 수화물 혼합 전구체로부터 합성한  $\text{CeO}_2$ 의 경우 flower-like의 복잡한 표면 미세구조로 높은 비표면적을 Fig. 7(a)의 초기 BET 값 비교로 확인할 수 있었다. 고온에서의 입자간 응집현상으로 인한 비표면적 감소율은 탄산암모늄염을 침전제로 침전 시킨 구형 형태의 육방정계(hexagonal)  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ , 세륨침전수화물로부터 하소결정화된 산화세륨( $\text{CeO}_2$ , Ceria) 산화물 분말은 그림 이상대적으로 사방정계(orthorhombic) 수화 전구체보다 낮았다. 육방정계(hexagonal)  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ , 세륨침전수화물에서부터 합성된 산화세륨( $\text{CeO}_2$ , Ceria) 산화물 분말의 초기 비표면적은  $101.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 사방정계(orthorhombic)  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  세륨침전수화물에서 합성된 산화세륨의  $112.5 \text{ m}^2/\text{g}$  초기수치보다 낮았으나,  $500^\circ\text{C}$  이상의 열 환경에 노출되었을 때는 육방정계에서 합성된 산화세륨이 보다 높은 비표면적을 갖고 있음을 Fig. 7(a)에서 확인할 수 있었다. 특히,  $750^\circ\text{C}$  이상에서의 12시간 열처리 이후 사방정계(orthorhombic)  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  세륨침전

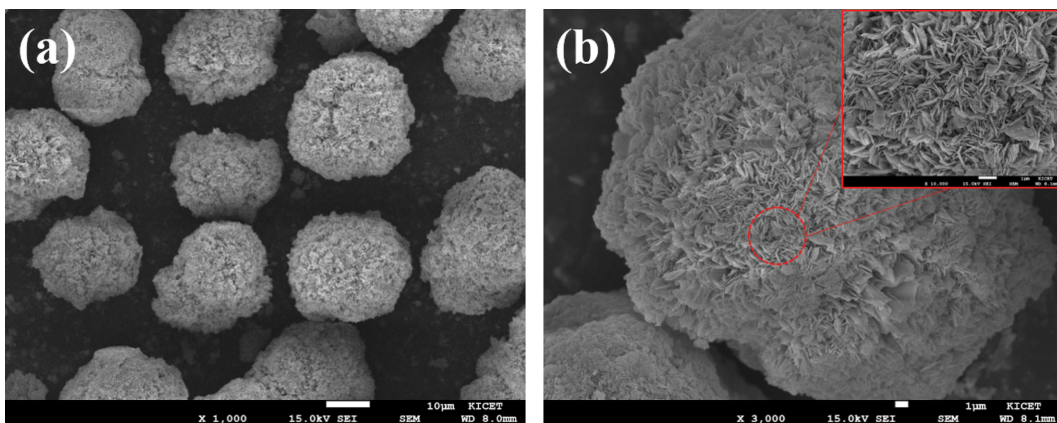


Fig. 6. SEM images showing the fabricated powder via acid-base precipitation methods and calcination at  $300^\circ\text{C}$  for 1 hr from the complex precursor consists of orthorhombic  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and hexagonal  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  mixture; (a) the  $\text{CeO}_2$  powder in low magnification and (b) high magnification after calcination.

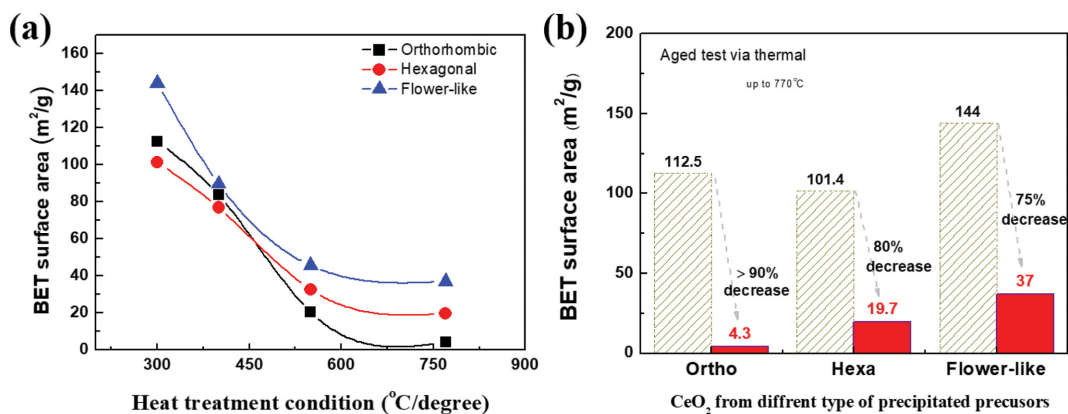


Fig. 7. BET analysis of three different  $\text{CeO}_2$  powder as prepared from hexagonal  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ , orthorhombic  $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and the flower-like complex precursors; (a) BET measuring with elevating temperature for thermal aging and (b) final degradation rate BET during thermal aging.

수화물에서 합성된 산화세륨은 4.3 m<sup>2</sup>/g의 비표면적으로 90% 이상의 열로 인한 촉매 활성 비표면적 열화율을 나타내었다. 사방정계(orthorhombic) Ce<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 세륨 침전수화물에서부터 판상의 미세구조를 갖는 산화세륨 분말은 초기 높은 비표면적을 갖지만 미세한 나노 구조가 쉽게 고온에서 응집되는 것을 예상할 수 있으며, 반면 구형의 응집 형태의 미세구조를 갖는 육방정계에서 합성된 산화세륨은 고온에서 비교적 안정할 것으로 예상되었다. 두 가지 육방정계(hexagonal)와 사방정계(orthorhombic) 수화물 혼합 전구체의 미세구조 형상에서 제어된 flower-like 산화세륨의 경우는 초기 BET 값이 144 m<sup>2</sup>/g로 우수하였으며 750°C 이상에서 12시간 열처리 이후에도 37 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적을 유지하는 우수한 열정 안정성을 Fig. 7 결과를 통해 확인하였다. 최종적으로 육방정계(hexagonal)와 사방정계(orthorhombic) 수화물 혼합 전구체로부터 합성한 flower-like의 복잡한 표면 미세구조의 CeO<sub>2</sub>의 경우가 촉매로써 활용하기 가장 적합한 성능을 나타냈으며, 이는 BET 분석결과에서 가장 높은 고 비표면적 특성을 나타냄과 thermal aging 평가 전후에서 가장 낮은 비표면적 열화율을 나타냄에서 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria) 산화물의 열 안정성과 촉매 활성을 높이기 위해 산-염기 침전 습식 화학 반응 합성 공정에서 침전 전구체 중간 단계의 수화물 결정의 이방성에서부터 미세구조를 제어하는 고 비표면적의 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria) 합성 방법을 연구하였다. 특히 탄산암모늄을 침전제로 활용할 경우 구형의 육방정계(hexagonal) 결정체의 Ce(OH)CO<sub>3</sub> 수화물 침전 전구체가 형성되고, 반면 요소를 침전제로 활용하면 사방정계(orthorhombic)의 Ce<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O의 침전 수화물이 명확히 구분되어 형성됨을 확인하였다. 이를 통하여 두 침전제를 순차적으로 적용하여 서로 다른 반응 경로와 반응 속도 제어로 동시에 용액 내에서 구형의 육방정계(hexagonal) 결정체의 Ce(OH)CO<sub>3</sub> 수화물 침전 seed 위에 판형으로 이방 성장하는 결정체인 사방정계(orthorhombic)의 Ce<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O의 수화물을 성장 침전 시킴으로써 고 비표면적의 flower-like 침전 전구체를 합성하는데 성공하였으며, 하소과정을 통해 고 비표면적의 flower-like CeO<sub>2</sub> 분말을 합성하였다. 열 안정성 평가에 있어서 판형 성장을 하는 미세구조보다 구형 형태의 미세한 기공을 내포하고 있는 형태의 육방정계(hexagonal) 수화물 전구체로부터 제조된 산화세륨(CeO<sub>2</sub>, Ceria)이 상대적으로 안정하였으며 혼합상에서 합성된 flower-like CeO<sub>2</sub> 분말의 경우 고 비표면적을 갖으며 고온의 노출에도 상대적

으로 활성 비표면적이 열화 감소하는 현상이 특유의 미세구조로 인해 개선됨을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원 소재부품기술개발사업(과제번호: 10080417), 산업기술혁신사업(과제번호: 10078272)과 한국산업기술진흥원 국제공동기술개발사업 Eureka(과제번호: P0004433)으로 지원된 연구입니다.

#### References

- [1] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro and G. Dolcetti, "The utilization of ceria in industrial catalysis", *Catal. Today* 50 (1999) 353.
- [2] B.C.H. Steele and A. Heinzel, "Materials for fuel-cell technologies", *Nature* 414 (2001) 345.
- [3] Y. Li, Q. Sun, M. Kong, W. Shi, J. Huang, J. Tang and X. Zhao, "Coupling oxygen ion conduction to photocatalysis in mesoporous nanorod-like ceria significantly improves photocatalytic efficiency", *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14050.
- [4] S. Wang and G.Q. Lu, "Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane", *Appl. Catal. B-Environ.* 19 (1998) 267.
- [5] C. Ho, J.C. Yu, T. Kwong, A.C. Mak and S. Lai, "Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO<sub>2</sub> nano- and microstructures", *Chem. Mater.* 17 (2005) 4514.
- [6] J.H. Jean and T.A. Ring, "Effect of a sterically stabilizing surfactant on the nucleation, growth and agglomeration of monosized ceramic powders", *Colloids and Surfaces* 29 (1988) 273.
- [7] J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang and T. Mori, "Reactive ceria nanopowders via carbonate precipitation", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2376.
- [8] E. Matijević and W.P. Hsu, "Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds: I. Gadolinium, europium, terbium, samarium, and cerium(III)", *J. Colloid Interf. Sci.* 118 (1987) 506.
- [9] M. Oikawa and S. Fujihara, "Crystal growth of Ce<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in aqueous solutions: Film formation and samarium doping", *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2036.
- [10] Y. Minamidate, S. Yin and T. Sato, "Synthesis of monodispersed rod-like and spherical CeO<sub>2</sub> particles by mild solution process", *IOP Conf: Materials Science and Engineering* 1 (2009) 012003.
- [11] Z. Guo, F. Du and Z. Cui, "Hydrothermal synthesis of single-crystalline CeCO<sub>3</sub>OH flower-like nanostructures and their thermal conversion to CeO<sub>2</sub>", *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 53.
- [12] F. Hrizi, H. Dhaouadi and F. Touati, "Cerium carbonate hydroxide and ceria micro/nanostructures: Synthesis,

- characterization and electrochemical properties of  $\text{CeCO}_3\text{OH}$ ", *Ceram. Int.* 40 (2014) 25.
- [13] Z. Guo, F. Du and Z. Cui, "Synthesis and characterization of bundle-like structures consisting of single crystal  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  nanorods", *Mater* 61 (2007) 694.
- [14] M.-Y. Cho, K.-C. Roh, S.-M. Park, H.-J. Choi and J.-W. Lee, "Control of particle size and shape of precursors for ceria using ammonium carbonate as a precipitant", *Mater* 64 (2010) 323.