초임계 메탄올을 이용한 표면개질된 세리아 나노입자의 합성

안기호 · 신내철 · 김민수 · 윤용석 · 홍기영 · 이윤우[†]

서울대학교 공과대학 화학생물공학부, 화학공정신기술 연구소
151-744 서울시 관악구 관악로 1
(2012년 1월 31일 접수, 2012년 3월 22일 채택)

Synthesis of Ceria Nanoparticles Using Supercritical Methanol with Various Surface Modifiers

Ki Ho Ahn, Nae-Chul Shin, Minsoo Kim, Yong-Suk Youn, Giyoung Hong and Youn-Woo Lee[†]

School of Chemical and Biological Engineering and Institute of Chemical Process,
Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea
(Received 31 January 2012; accepted 22 March 2012)

요 약

세리아 미세입자는 자동차, 석유공정, 폐수처리 등 다양한 분야에서 촉매로서 널리 쓰이고 있는 중요한 물질이다. 이제까지, 세리아 미세입자를 제조하기 위한 다양한 제조법이 연구되었는데, 본 연구에서는 짧은 반응시간과 간단한 공정이 가능한 초임계 메탄올을 이용하는 입자 제조 공정을 통해 세리아 나노입자를 제조하였다. 회분식 반응을 이용하여 짧은 시간 안에 세리아 나노입자를 제조하는데 성공하였다. 초임계 메탄올을 이용하여 세리아 나노입자를 제조하는 경우, 다른 첨가제 없이도 약 6 nm의 크기를 갖는 나노입자를 합성할 수 있었다. 이 크기는 같은 온도와 압력조건에서의 초임계수를 이용하여 표면개질제 없이 합성한 입자보다 훨씬 작은 크기이다. 이는 초임계수와 초임계 메탄올의 밀도 차이와, 초임계 메탄올에서의 세리아 표면에서 일어나는 결정성장을 제한하는 반응, 그리고 초임계 메탄올과 초임계수의 임계점의 차이에서 기인하는 것이다. 또한 여러 가지 유기물을 표면개질제로 첨가하여 표면을 개질한 세리아 나노입자를 제조하였으며, FT-IR과 HR-TEM, TGA를 통해 이를 확인할 수 있었다. 표면을 개질한 세리아 나노입자는 표면개질을 하지 않은 세리아 나노입자와는 다르게, 유기용매에 대한 분산성이 뛰어났으며, 표면개질제로 사용하는 유기물의 양과 종류를 조절함으로써 세리아 나노입자의 크기와 모양을 조절할 수 있었다.

Abstract – Ceria is one of the most important catalytic materials which can be used in three-way catalysts, waste water treatment, petroleum refining, etc. So far, many methods have been studied to produce ceria nanoparticles. In this study, ceria nanoparticles were prepared via solvothermal synthesis using supercritical methanol in short reaction time using a batch reactor. The size of synthesized ceria nanoparticles in supercritical methanol is 6 nm without capping agent, which is smaller than that made in supercritical water at the same conditions of 400 °C and 30 MPa. Size difference results from density and critical point difference between water and methanol and slow reaction rate at the surface of ceria particles in supercritical methanol which reduces crystal growth rate. Several organic compounds were added to modify the surface of ceria nanoparticles, and in-situ surface modification was confirmed by FT-IR and TGA analysis. Surface modified ceria nanoparticles have excellent dispersibility in organic solvent. Size and shape of surface modified ceria particles can be controlled by adjusting molar ratio of modifier to precursor and selection of modifier.

Key words: Ceria Nanoparticles, Surface Modification, Supercritical Methanol

1. 서 론

세리아 미세입자는 우수한 열적 안정성과 세리아의 여러 가지 가능한 산가수(Ce(IV), Ce(III))에서 기인한 산화/환원 반응성, 그리고 전기적 에너지의 흡수/방출의 성질을 가지고 있는 금속 산화물이다. 이러한 성질로 인하여 자동차 배기가스의 정화촉매(3원촉매), 폐수

처리 촉매, 반도체 웨이퍼의 연마제, 유리 연마제 등 용도가 다양하고 수요가 높은 물질이다[1-6]. 세리아를 제조하는 공정은 침전법, 졸겔법, 기계화학적 합성법, 열분해법, 초음파법, 수열합성법 등 다양한 공정이 있다[7-13]. 최근에는 초임계 유체를 이용한 세리아 나노입자의 제조를 활발하게 연구하고 있다. 초임계수의 경우, 일반 물과는 달리 밀도가 낮아지고 유전 상수가 낮아지게 되어, 반응 속도가 급격히 빨라지고 세리아 미세입자의 핵 형성 반응 역시 매우 빨라지게 된다[14]. 이 성질을 이용하여 초임계수 혹은 초임계 메탄올에서 세리아 미세입자를 제조하는 경우, 공정이 단순하고, 유독한 첨

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ywlee@snu.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

가제 없이 바로 세리아 미세입자를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 초임계수의 경우, 밀도가 낮고 극성이 떨어지기 때문에 유기물과 섞일 수 있어, 유기물을 이용하여 표면이 개질된 세리아를 쉽게 합성할 수 있다는 장점을 갖는다[15]. 초임계수를 이용하여 세리아를 합성하는 과정은 초기 세리아 전구체인 질산 세륨이 수화되어 수산화 세륨으로 변한 뒤, 수산화세륨이 초임계수에서 과포화되어 핵을 형성하여 탈수과정을 거쳐 세리아 미세입자가 형성되는 과정을 거친다[16]. 이미 Zhang 등은 초임계수를 이용하여 세리아 나노입자를 제조하는 동시에 표면을 개질하는데 성공하였으며, 수 나노미터 수준의 매우 작고 균일한 세리아 입자를 합성하였다[15]. 또한 세리아를 초임계수를 이용하여 공장규모의 크기로 세리아를 생산하는 시설이 이미 개발되었다. 한화케미칼에서 개발한 이 공정을 이용하여 온도, 압력, 농도 등을 조절하여 20~100 nm 단위의 세리아 입자를 대량생산할 수 있다[17]. 초임계수를 이용하여 표면이 개질된 세리아 입자의 경우, 고분자에서의 분산성이 좋기 때문에, 고분자와 블렌딩하여 고분자의 경도를 강화시키거나, 혹은 고분자의 열전달률을 낮추어 신소재를 만드는데 쓰이고 있다. 초임계 메탄올을 이용하여 세리아 미세입자를 제조하는 공정 역시 연구 중에 있다[18,19]. 초임계 메탄올은 초임계수와 같이 임계점에서 유전상수가 급격하게 낮아지기 때문에 무기산화물 입자의 과포화현상이 빠르게 생겨 핵종이 빠르게 생성되며, 표면개질제로 사용할 수 있는 유기물과 단일 상을 이루어 표면개질에도 매우 유리한 유체라고 할 수 있다. 그리고 초임계수에 비해 임계온도, 임계 압력이 낮기에 더 낮은 온도, 압력에서 초임계수와 같은 효과를 낼 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 초임계 메탄올을 이용하여 세리아 나노입자제조 연구를 수행하였다. 초임계 메탄올을 이용하여 합성한 세리아 입자를 초임계수로부터 합성된 입자와 비교하여 초임계 메탄올의 반응용매로서의 장점에 대하여 알아보았다. 또한, 반응기 내부에서 세리아를 합성하는 동시에 다양한 유기물을 이용하여 표면개질을 하여, 세리아 입자의 분산성의 변화와 크기조절에 대하여 알아보았다.

2. 실험

본 연구에서는 세리아의 전구체로서 질산세륨 옥수화물($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, GFS Chemicals)과, 가수분해를 촉진시키기 위하여 수산화나트륨(NaOH , Junsei Chemical Co., Ltd)이 사용되었다. 표면개질제로서는 데칸산(decanoic acid, Aldrich), 벤조산(benzoic acid, Sigma-Aldrich), 올레일아민(oleyl amine, Sigma-Aldrich), 도데실알데히드(dodecyl aldehyde, Aldrich)가 사용되었다. 반응용매로서는 메탄올(methanol, J.T.Baker)과 Milli-Q Advantage A10 System에서 제조된 3차 증류수가 사용되었으며, 표면개질된 세리아를 분산시키기 위하여 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, J.T.Baker)과 클로로포름(Chloroform, Sigma-Aldrich)이 사용되었다.

질산세륨 옥수화물 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.05몰과 수산화나트륨 0.04몰을 넣은 수용액 50 ml를 제조한다. 이 용액을 6시간 동안 교반시켜 수산화세륨($\text{Ce}(\text{OH})_3$)을 제조하였다. 반응 후 남은 수산화나트륨을 제거하기 위해 물을 이용하여 6회의 원심분리 과정을 통해 세척하였다. 제조한 수산화세륨은 메탄올과 함께 23 ml의 부피를 갖는 SUS316 회분식 반응기에 몰농도가 0.1 M이 되도록 넣었다. 표면개질을 시도한 실험에서는 표면개질제를 함께 넣었다. 표면개질제는 1 g부터 9 g까지의 범위로 사용하였는데, 이 범위를 전구체와의 몰비

로 환산하면 [표면개질제]/[전구체]의 값은 12부터 70까지의 범위를 갖는다. 표면개질제로는, 데칸산, 올레산, 올레일아민, 벤조산, 도데실알데히드를 사용하였다. 그 후 반응기를 밀봉한 후, 미리 온도가 설정된 용융염조에 투입하였다. 반응 온도는 300~400 °C, 반응 압력은 25~35 MPa 조건에서 진행하였으며, 합성 반응은 10 분간 진행되었다. 반응이 끝난 후, 반응기를 냉수에서 급속 냉각시켰다. 반응기로부터 회수한 나노입자들은 표면개질제를 사용한 경우, 메탄올을 이용하여 세척하였으며, 6회의 원심분리를 반복하여 잔존하는 표면개질제를 제거하였다. 세척한 후 메탄올에 젖어있는 입자는 60 °C 조건에서 12시간의 진공건조를 거쳐 건조된 나노입자를 얻을 수 있었다.

건조한 나노입자는 XRD (X-ray diffraction, Rigaku D/Max-3c diffractometer, Cu-K α radiation source ($\lambda=0.15406$ nm))를 통해 구조 분석을 하였으며, HR-TEM (High Resolution Transmission Electron Microscope, JEM-3010 (JEOL))을 통해 나노입자의 크기와 모양을 관찰하였다. 또한 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT/IR-200 (Jasco))과 TGA (ThermoGravimetric Analysis, SDT Q600)를 통해 제조된 나노입자의 표면개질 여부를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 초임계 메탄올을 이용한 세리아 나노입자의 제조

우선, 세리아가 초임계 메탄올에서 합성되는지 확인하기 위하여 표면개질제 없이 400 °C, 30 MPa와 300 °C, 25 MPa 조건에서 세리아 입자 제조 실험을 진행하였다. 400 °C, 30 MPa 조건에서 합성된 세리아 입자의 TEM 사진이 Fig. 1(a)에 나와있다. 약 6 nm 크기의 세리아 입자가 형성된 것을 볼 수 있다. 하지만 제조된 입자의 크기가 작아 표면에너지가 크기 때문에 입자들이 서로 뭉쳐져 있다. 초임계수에서 제조된 입자와 비교해 보면, 초임계수 조건에서 제조된 입자의 크기는 Fig. 1(b)의 TEM 사진을 통해 알 수 있다. 초임계수 조건에서 제조된 세리아 입자의 크기는 약 20 nm정도이다. 초임계 메탄올에서 제조된 입자가 초임계수에서 제조된 입자보다 더 작은 크기를 갖는 것을 볼 수 있다. Fig. 2의 300 °C, 25 MPa 조건에서 각각 메탄올과 물에서 합성한 세리아 입자의 크기는, Fig. 1의 400 °C, 30 MPa 조건에서 합성한 세리아 입자의 크기와 비슷하며, 역시 메탄올에서 합성된 세리아 입자의 크기가 물에서 합성된 세리아 입자의 크기보다 더 작은 것을 알 수 있다. 그 원인을 살펴보면, 첫째로 물과 메탄올은 같은 온도 조건에서의 밀도의 차이가 있다. 용질의 과포화 현상은 용매의 밀도가 낮을수록 더 빨리 일어나고 또 빠른 과포화 현상은 핵 생성속도가 더 빠르게 되도록 한다[20]. 초임계 메탄올에서

Fig. 1. TEM images of ceria particles synthesized in (a) methanol and (b) water without surface modifier at 400 °C and 30 MPa.

Fig. 2. TEM images of ceria particles synthesized in (a) methanol and (b) water without surface modifier at 300 °C and 25 MPa.

Fig. 3. Temperature profiles of the reactor with water and methanol.

세리아 입자가 합성될 때, 메탄올의 밀도가 낮기 때문에 빠른 과포화 현상과 핵생성 속도로 인하여 더 작은 입자가 형성됨을 알 수 있다. 둘째로 물과 메탄올에서의 핵생성 속도가 다르다. 메탄올의 임계점이 물보다 낮기 때문에 메탄올이 회분식 반응기에서 임계점에 도달하는 속도가 더 빠르다. Fig. 3에서는 회분식 반응기가 용융염조에 투입된 후의 반응기 내부의 승온속도를 나타내었다. 메탄올과 물의 승온속도는 큰 차이가 없지만, 메탄올이 용매로 사용되었을 때 메탄올의 임계점이 더 낮기 때문에 초임계 상태에 더 빨리 다다르게 된다. 아임계 조건에서는 과포화현상과 핵생성 속도가 느려, 반응 시간에 따라 입자의 크기가 커지는 반면에, 용매가 임계점에 다다르게 되면 유전상수가 급격하게 낮아지기 때문에 무기산화물 입자의 과포화 현상이 빠르게 생겨 핵종이 빠르게 생성되며, 핵생성 속도가 빠르기 때문에 반응 시간에 상관없이 입자의 크기가 균일한 것을 볼 수 있다[14,21]. 따라서 회분식 반응기에서 초임계 조건에 다다른 승온 시간이 짧은 초임계 메탄올에서 합성된 입자가 더 작게된다[22]. 셋째, 메탄올에서 반응이 진행되면, 수산화세륨이 메톡시세륨이 되는 부반응이 진행되어 세리아의 결정성장을 막게된다. Fig. 4에서 표면에서 부반응으로 생긴 메톡시세륨이 어떻게 입자의 결정성장을 막는지 보여준다. 이러한 이유들로 인하여 메탄올에서 세리아가 형성될 때 초임계수보다 더 작은 크기의 세리아 입자가 만들어지는 것으로 생각된다.

제조한 입자의 구조를 보기 실시된 XRD 분석의 결과가 Fig. 5에

Fig. 4. Schematic diagram of barrier mechanism of methanol medium during the synthesis of ceria nanoparticles.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ceria nanoparticles synthesized in water and methanol at 300 and 350 °C.

나와있다. XRD로 분석된 모든 피크의 2θ 값은 JCPDS에 있는 세리아 입자의 지표(card No. 34-0394)와 정확히 일치하는 것을 볼 수 있으며, 물과 메탄올에서 제조된 입자는 모두 입방 구조를 갖는 것을 볼 수 있다. 각각 초임계 메탄올과 초임계수에서 만들어진 입자를 비교해 보면, 초임계수에서 만들어진 입자는 크기가 상대적으로 크기 때문에 초임계 메탄올에서 만들어진 입자에 비해 높은 결정성을 갖는 것을 볼 수 있다. 일례로, 피크의 세기가 낮은 (311)면과 (420)면의 경우, 초임계수에서 만들어진 입자는 두 피크가 명확하게 구분되지만 초임계 메탄올에서 만들어진 입자는 명확하게 구분이 되지 않는 것을 볼 수 있다.

3-2. 세리아 입자의 표면개질

본 연구에서는 또한 세리아 입자가 반응기 내의 초임계 메탄올에서 생성되는 동시에 유기물을 이용하여 입자의 표면을 개질하는 연구를 진행하였다. 각 실험조건은 Table 1에 나타나 있다. 다섯 가지의 유기물들을 표면개질제로 사용하였으며, 여러 물비 조건에서 실험을 수행하였다. 먼저 표면개질제의 물비가 초임계 메탄올에서 합성되는 세리아 나노입자의 표면을 개질하면서 입자의 크기와 모양에 영향을 주는 여부에 대하여 알아보기 위해 테칸산을 여러 가지 물비 조건에서 사용하였다. 테칸산을 이용하여 표면을 개질시킨 세리아

Table 1. The summary of experimental conditions with various surface modifiers

Surface modifier	Molar ratio (modifier/precursor)	T (°C)	P (Mpa)	Reaction time (min)
Decanoic acid	12/1	400	300	10
Decanoic acid	32/1	400	300	10
Decanoic acid	70/1	400	300	10
Decanoic acid	20/1	350	250	10
Oleic acid	20/1	350	250	10
Oleyl amine	20/1	350	250	10
Benzoic acid	20/1	350	250	10
Dodecyl aldehyde	20/1	400	300	10

Fig. 6. TEM images of ceria nanoparticles synthesized in supercritical methanol at 400 °C and 30 MPa. The molar ratios of decanoic acid to the ceria precursor were 12 (a,d), 32 (b,e) and 70 (c,f). (g) and (h) are HR-TEM images of (d) and (e) respectively

나노입자의 TEM 사진과 HR-TEM 사진이 Fig. 6에 나와있다. 데칸산을 표면개질제로 사용한 경우, 몰비에 상관없이 생성된 입자는 표면개질제를 사용하지 않은 세리아 입자와 다르게 뭉치지 않고 잘 배열된 것을 볼 수 있다. 데칸산과 전구체의 몰비가 12일 때, (Fig. 6(a), (d)) 구형의 입자가 생성되었으며 입자의 크기는 약 4 nm이다. 확대하여 입자의 표면을 관찰한 HR-TEM 사진(Fig. 6(g))을 보면, 입자 안의 격자 거리가 각각 0.32와 0.27 nm임을 확인할 수 있고 이를 통해 입자가 (111)과 (200)면을 가지고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 6(b), (e)는 데칸산의 몰비가 32일 때 제조한 세리아 입자의 사진이 나와있으며, 입자의 크기는 4 nm로 몰비가 12 일 때와 차이가 없었다. 또한 Fig. 6(h)의 입자의 격자 사진을 통해 입자의 (111)면과 (200) 면을 확인할 수 있었다. Fig. 6(c), (f)는 데칸산의 몰비를 70으로 하여 제조한 세리아 입자의 TEM 사진이다. 데칸산의 몰비가 커짐에 따라 합성된 입자의 크기가 2 nm로 줄었으며, 크기가 너무 작아 입자의 격자를 정확하게 확인할 수 없었다.

또한 데칸산이 세리아의 표면을 개질했는지 알아보기 위해 FT-IR 분석을 실시하였으며 결과는 Fig. 7에 나와있다. 표면개질제를 사용하지 않고 초임계 메탄올에서 제조한 세리아 입자의 경우, FT-IR 피

Fig. 7. The FT-IR spectra of ceria nanoparticles prepared in supercritical methanol.

크가 관찰되지 않았다. 하지만, 표면개질제와 함께 합성한 세리아의 경우, FT-IR 분석을 보면 데칸산의 피크가 관찰되었고, 이 결과로 세리아의 표면이 개질된 것을 확인할 수 있었다. 파장이 2956, 2923, 2853 cm^{-1} 일 때의 피크는 $-\text{CH}_3$ 와 $-\text{CH}_2$ 를 나타낸다. 파장이 1420과 1540 cm^{-1} 일 때의 피크는 데칸산의 카르복실 결합을 나타낸다. 이 피크를 통해 데칸산이 세리아의 표면과 리간드 형태로 결합해 있는 것을 알 수 있다[23]. 또한 FT-IR 분석에서 데칸산과 전구체의 몰비가 높을수록 이 카르복실기 피크의 강도가 높은 것이 관찰되었으며, 이를 통해 몰비가 높을수록 더 많은 유기물이 세리아의 표면과 결합되는 것을 알 수 있었다.

다른 종류의 표면개질제를 사용하여 표면이 개질된 세리아 입자의 TEM 사진이 Fig. 8에 나와있다. 표면개질제와 전구체와의 몰비는 모두 20으로 고정하였으며, 반응조건은 모두 350 °C, 25 MPa로 고정하였다. Fig. 8(a)의 데칸산이 사용된 세리아는, 구형 형태의 모양을 가지며, 평균 크기는 약 5.5 nm였다. 올레산이 표면개질제로 사용되었을 때 제조된 세리아 입자는 Fig. 8(a)에 나와 있듯이 크기가 약 8 nm이며 육면체 모양이었다. Fig. 8(c)에 나와있는 벤조산으로 개질된 세리아 입자는 크기는 약 4.1 nm이며 구형 모양이다. Fig. 8(d)의 도데실알데히드로 표면이 개질된 입자는 크기가 10.4 nm로 오히려 Fig. 2(a)의 표면개질제를 사용하지 않은 입자에 비해 크기가 큰 입자가 합성된 것을 볼 수 있다. 하지만 분산성은 뛰어나기 때문에 입자의 표면은 개질된 것으로 보인다. 올레일아민으로 개질된 입자는 크기가 약 4.9 nm이며 입자가 뭉쳐있는 것으로 보아 다른 표면

Fig. 8. TEM images of ceria nanoparticles synthesized with surface modifiers in Table 1. (a) decanoic acid, (b) oleic acid, (c) benzoic acid, (d) dodecyl aldehyde, (e) oleyl amine.

Table 2. The average size of ceria nanoparticles synthesized with different surface modifiers

Surface Modifier	Average Particle Size ¹⁾ (nm)	Standard Deviation ²⁾ (nm)
Decanoic acid	5.5	1.4
Oleic acid	8.0	1.9
Benzoic acid	4.1	0.9
Dodecyl aldehyde	10.4	2.6
Oleyl amine	4.9	1.5

¹⁾Evaluated by TEM images, where the number particles of sampled was 50

²⁾Standard deviation = $\left[\frac{\sum_{i=1}^N (d_i - d_{avg})^2}{N} \right]^{\frac{1}{2}}$: where N is the number of particles sampled, d_i is particle size and d_{avg} is average particle size.

개질제에 비해 표면 개질효과가 거의 없는 것으로 볼 수 있다. 각각의 표면개질제로 개질된 세리아 입자의 평균 크기는 Table 2에 나와

있다.

표면개질제의 정량 분석을 위해, TGA 분석이 실시되었다. 표면이 개질되지 않은 세리아, 올레산으로 개질된 세리아, 그리고 올레일아민으로 개질된 세리아, 이렇게 세 종류의 세리아 입자가 TGA로 분석이 되었다. TGA 분석은 온도는 1000 °C까지, 분당 10 °C의 승온 속도로 실행되었다. 온도가 상승함에 따라 표면개질제의 끓는 점에서(올레산: 360 °C, 올레일아민: 350 °C) 세리아 입자의 표면에서 표면개질제가 분리됨에 따라 입자 전체의 중량이 감소한 것을 볼 수 있다. 하지만, 세리아가 올레산으로 표면이 개질되었을 때는 입자 전체의 중량이 크게 감소하지만, 올레일아민으로 표면이 개질되었을 때는 표면이 개질되지 않은 입자와 그렇게 큰 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있다. 따라서 올레일아민이 표면개질제로 사용될 때는 표면개질이 거의 되지 않는 것을 알 수 있다

4. 결 론

본 논문에서는 초임계 메탄올을 이용하여 세리아 나노입자를 합성하였다. 우선, 초임계 메탄올에서 합성한 세리아 나노입자는 약 6 nm의 크기를 가지고 뭉친 상태였으며, 이 크기는 초임계수에서 합성한 입자의 크기인 약 20 nm 보다 더 작은 크기였다. 초임계 메탄올에서 합성한 입자의 크기가 더 작은 이유는 메탄올의 낮은 임계점과 낮은 밀도, 그리고 초임계 메탄올에서 합성하는 경우 세리아 입자의 표면에서 일어나는 입자의 결정성장을 방해하는 부반응으로 설명할 수 있다.

또한 초임계 메탄올을 이용하여 반응기 내부에서 세리아 입자의 합성과 동시에 입자의 표면을 개질하였다. 여러 가지 유기산과 알데히드, 아민을 표면개질제로 사용하였으며, 표면이 개질된 세리아 입자는 표면개질이 되지 않은 세리아 입자와는 다르게 유기 용매에 잘 분산되었다. 여러 가지 물비 조건에서 실험한 결과를 보면, 물비가 클 때 제조된 입자의 크기가 작았다. 또한 표면개질제의 종류에 따라 입자의 크기와 모양을 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 올레일아민을 표면개질제로 사용하는 경우, 다른 개질제와는 다르게 표면이 거의 개질되지 않은 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Lahaye, J., Boehm, S., Chambrion, P. and Ehrburger, P., "Influence of Cerium Oxide on the Formation and Oxidation of Soot," *Combust. Flame.*, **104**(1-2), 199-207(1996).
2. Liu, W., Wadia, C. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Transition Metal/fluorite-type Oxides as Active Catalysts for Reduction of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur by Carbon Monoxide," *Catal. Today*, **28**(4), 391-403(1996).
3. Matatov-Meytal, Y. I. and Sheintuch, M., "Catalytic Abatement of Water Pollutants," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(2), 309-326(1998).
4. Sahibzada, M., Steele, B., Zheng, K., Rudkin, R. and Metcalfe, I., "Development of Solid Oxide Fuel Cells Based on a Ce(Gd) O_{2-x} Electrolyte Film for Intermediate Temperature Operation," *Catal. Today*, **38**(4), 459-466(1997).
5. Trovarelli, A., "Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-containing Materials," *Catal. Rev.*, **38**(4), 439-520(1996).
6. Trovarelli, A., de Leitenburg, C., Boaro, M. and Dolcetti, G., "The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis," *Catal. Today*,

- 50(2), 353-367(1999).
7. Yu, J. C., Zhang, L. and Lin, J., "Direct Sonochemical Preparation of High-surface-area Nanoporous Ceria and Ceria-zirconia Solid Solutions," *J. Colloid Interf. Sci.*, **260**(1), 240-243(2003).
8. Kang, H. S., Kang, Y. C., Koo, H. Y., Ju, S. H., Kim, D. Y., Hong, S. K., Sohn, J. R., Jung, K. Y. and Park, S. B., "Nano-sized Ceria Particles Prepared by Spray Pyrolysis Using Polymeric Precursor Solution," *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, **127**(2-3), 99-104(2006).
9. Hadi, A. and Yaacob, I. I., "Novel Synthesis of Nanocrystalline CeO₂ by Mechanochemical and Water-in-oil Microemulsion Methods," *Mater. Lett.*, **61**(1), 93-96(2007).
10. Li, L. and Chen, Y., "Preparation of Nanometer-scale CeO₂ Particles Via a Complex Thermo-decomposition Method," *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, **406**(1-2), 180-185(2005).
11. Chu, X., Chung, W. and Schmidt, L. D., "Sintering of Sol-Gel Prepared Submicrometer Particles Studied by Transmission Electron Microscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(8), 2115-2118(1993).
12. Chen, H. I. and Chang, H. Y., "Synthesis of Nanocrystalline Cerium Oxide Particles by the Precipitation Method," *Ceram. Int.*, **31**(6), 795-802(2005).
13. Zhang, D., Niu, F., Li, H., Shi, L. and Fang, J., "Uniform Ceria Nanospheres: Solvothermal Synthesis, Formation Mechanism, Size-control and Catalytic Activity," *Powder Technol.*, **207**(1), 35-41(2011).
14. Adschiri, T., Kanazawa, K. and Arai, K., "Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(4), 1019-1022(1992).
15. Zhang, J., Ohara, S., Umetsu, M., Naka, T., Hatakeyama, Y. and Adschiri, T., "Colloidal Ceria Nanocrystals: A TailorMade Crystal Morphology in Supercritical Water," *Adv. Mater.*, **19**(2), 203-206(2007).
16. Reverchon, E. and Adami, R., "Nanomaterials and Supercritical Fluids," *J. Supercrit. Fluids*, **37**(1), 1-22(2006).
17. Myeong, W. J., Hanhwa Petroleum Chemical, "The Development of Zirconia-Based Nano Particles Using Supercritical Fluids," **2004-E-IC12-P-06-0-000**(2007).
18. Veriansyah, B., Park, H., Kim, J. D., Min, B. K., Shin, Y. H., Lee, Y. W. and Kim, J., "Characterization of Surface-Modified Ceria Oxide Nanoparticles Synthesized Continuously in Supercritical Methanol," *J. Supercrit. Fluids*, **50**(3), 283-291(2009).
19. Kim, J., Park, Y. S., Veriansyah, B., Kim, J. D. and Lee, Y. W., "Continuous Synthesis of Surface-Modified Metal Oxide Nanoparticles Using Supercritical Methanol for Highly Stabilized Nanofluids," *Chemistry of Materials*, **20**(20), 6301-6303(2008).
20. Adschiri, T., Hakuta, Y., Sue, K. and Arai, K., "Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles at Supercritical Conditions," *J. Nanopart. Res.*, **3**(2), 227-235(2001).
21. Adschiri, T., Hakuta, Y. and Arai, K., "Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(12), 4901-4907(2000).
22. Hirano, M. and Kato, E., "Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium (IV) Oxide Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(3), 786-788(1999).
23. Aronoff, Y. G., Chen, B., Lu, G., Seto, C., Schwartz, J. and Bernasek, S. L., "Stabilization of Self-Assembled Monolayers of Carboxylic Acids on Native Oxides of Metals," *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(2), 259-262(1997).