

가스센서용 SnO₂분말 제조시 잔류 염소이온이 Sn수화물의 열분해거동 및 분말물성에 미치는 영향

송국현 · 최병우* · 박재환 · 박순자

서울대학교 무기재료공학과, 한국에너지기술연구소*

Effect of Residual Chloride Ion on Thermal Decomposition Behaviour of Stannic Acid and
Physical Properties of SnO₂ Powder Fabricated for Gas Sensor

Kug-Hyun Song, *Byung-Woo Choi, Jae-Hwan Park and Soon Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-
742, Korea

*Korea Institute of Energy Research, P. O. Box 5, Taejon, 305-343, Korea

초 록 수산화물법에 의해 제작된 α -stannic acid의 열분해 거동과 SnO₂분말의 물리적 성질에 미치는 잔류염소이온의 영향을 관찰하였다. SnCl₄와 NH₄OH 수용액을 중화시켜 α -stannic acid 침전물을 제작하고 NH₄NO₃수용액으로 세척하였다. 분말내의 잔류 염소이온의 양을 조절하기 위하여 세척정도를 3단계로 조정하였다. 세척후 100°C에서 건조하고, 500°C~1100°C에서 하소함으로써 SnO₂분말을 제조하였다. α -stannic acid의 열분해 거동을 DT-TGA와 FTIR을 통하여 관찰하고, SnO₂분말의 조성과 입자크기 및 비표면적을 각각 AES, TEM 및 BET로 측정하였다. 잔류 염소이온 양이 감소되면, 저온 하소시 일차입자의 상대적 크기가 커지는 반면 고온하소시에는 상대적으로 감소되었다. 잔류 염소이온의 일부는 α -stannic acid내의 격자산소 자리에 위치함으로써, 저온가열시 결정수탈리와 결정화를 지연시키고 또한 고온가열시에는 이의 증발에 의해 산소공공이 생성되어 소결을 촉진시킨다고 제의하였다.

Abstract Effects of residual chloride on thermal decomposition behaviour of α -stannic acid and physical properties of SnO₂ powder were observed. The powder was fabricated by hydroxide method; α -stannic acid was precipitated by mixing aqueous solutions of SnCl₄ and NH₄OH. The precipitate was washed with NH₄NO₃ solution while washing was controlled to be of three grades to modify its residual chloride content. The precipitate was dried at 100°C~24h and calcined in air at 500°C~1100°C for one hour. Thermal decomposition behaviour of α -stannic acid was examined by a DT-TGA and a FTIR. Chemical composition and physical properties of SnO₂ powder were observed by an AES, a BET and a TEM, respectively. With a reduction in chloride content, the relative crystallite size of SnO₂ powder slightly increased by a low-temperature-calcining. However, at a high calcining temperature(T), the reverse relation occurred. It was suggested that chloride ion replaces part of lattice oxygen site of α -stannic acid. Also, chloride ion on the site was suggested to retard de-hydration as well as crystalization at a low T while to promote crystal growth of SnO₂ by forming oxygen vacancy at a high T.

1. 서 론

반도체형 가스센서가 상용화된 1960년대 이후, 이들 센서 물질에 대한 연구가 광범위하고 활발히 진행됨으로써 다양한 물질이 가스센서로 사용될 수 있다고 보고되었다^{1~4)}. 그러나, 현재까지도 SnO₂가 가장 주요한 위치

를 점하고 있다. 즉 현재 실용화된 가스센서는 대개 SnO₂에 Pd등의 귀금속 촉매를 첨가하여 제작된 후막형(thick film) 또는 소결형(pellet) 센서이다^{2~4)}. SnO₂는 rutile구조의 IV족과 VI족의 n형 화합물 반도체로서, 센서 이외에도 촉매, 투명전극 등에 널리 사용되고 있다^{5~6)}.

반도체형 가스센서에 사용되는 SnO₂분말은 대부분 수산화물법(hydroxide method)에 의해 만들어진 주석수산화물을 분쇄 후 하소하여 제작된다. 즉 SnCl₄의 수용액을 암모니아로 중화시키는 수산화물법이 보편적으로 사용되고 있는데, 이 경우 분말의 결정입자가 미세하여 가스와의 반응성이 우수하다고 알려져 있다^{7~9}). 수산화물법에 의한 분말의 제조시 초기 침전물은 SnO₂·nH₂O의 α-stannic acid (이하 stannic acid 또는 수산화물)이나, 곧 β-stannic acid로 변화된다. stannic acid는 공기 중에서 가열되면 400°C 정도에서 거의 결정화된다^{6~8}).

수산화물법이 갖는 문제점 중의 한 가지는 침전된 수화물에 염소이온(Cl⁻)이 잔류한다는 점이다. 잔류 Cl⁻은 원료로 사용된 SnCl₄에서 기원한 것으로 보통 침전물을 세척함으로써 그 양이 감소된다. 그러나 Cl⁻은 침전 수화물에 부착된 상태 이외에도 수화물내의 산소격자에 치환된 형태로 존재하기 때문에 세척 후에는 물론 하소된 SnO₂분말에도 Cl⁻의 잔류는 불가피한 것으로 판단된다^{7,8,10}). 수산화물법으로 제조된 SnO₂ 가스센서에 대한 연구 보고는 대단히 많으나^{4,7~11}) 분말제조에 관한 보고는 많지 않다^{8,10}). 더욱이, 잔류 Cl⁻에 대한 논문은 극히 드문 실정이다⁸).

SnO₂분말제조에 관한 연구가 많지 않음은, 상용센서에는 SnO₂이외에 귀금속 촉매와 여러 종류의 첨가제가 사용되므로^{2,4,12}) 최종적인 센서특성에서 SnO₂ 분말특성만을 규명하기가 용이하지 않기 때문으로 판단된다. 기존의 많은 연구가 이러한 촉매와 첨가제의 조합에 따른 센서특성 변화에 주안점을 두었고^{4,12,13}), 이 결과 많은 유해가스 개체에 적합한 다양한 센서가 만들어져 왔다¹²). 그러나 최근에는 모물질인 SnO₂분말에 대해 보다 많이 이해할 필요성이 제기되고 있다^{9,14}). 이것은 가스 선택성, 특성의 재현성 또는 극히 낮은 농도의 가스 검지특성 등에서 성능을 한 단계 향상시키기 위해서는 모물질에 대한 명확한 이해가 필수적이기 때문이다^{15,16}). 본 연구에서는 수산화물법에 의한 SnO₂ 분말 제조시 잔류 Cl⁻이 (α-)stannic acid의 열분해 거동과 SnO₂ 분말의 물리적 특성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 이로써 (α-)stannic acid로부터 SnO₂로

의 결정화 기구를 확인하고, SnO₂분말의 물리적 특성을 제어하는 방법을 찾고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 시행한 SnO₂분말제조 과정은 그림 1에 나타낸 바와 같다. SnO₂의 출발물질로는 SnCl₄·xH₂O(x~5) 2.5N 수용액(~pH 1)을, 침전제로는 NH₄OH 2.5N 수용액(~pH 12)을 사용하였으며, 각각을 뷰렛을 이용하여 완충용액에 첨가하였다. 완충용액은 반응시 pH의 안정화를 위한 것으로, ~pH10의 완충용액을 사용하였다. 반응시 pH측정기를 사용하여 pH값의 변화가 10±0.5범위가 되도록, SnCl₄수용액과 NH₄OH 수용액의 첨가량을 조절하였다. 또한 반응액이 4~7°C로 유지되도록 하였으며, 자기교반기로 교반하면서 반응을 진행시켜 수화물을 침전시켰다. 이어서 침전물을 상온에서 세척함으로써 염소이온(Cl⁻)을 제거하였다. 세척액으로는 NH₄NO₃ 수용액을 사용하였는데, 이는 증류수만 사용할 경우 침전물이

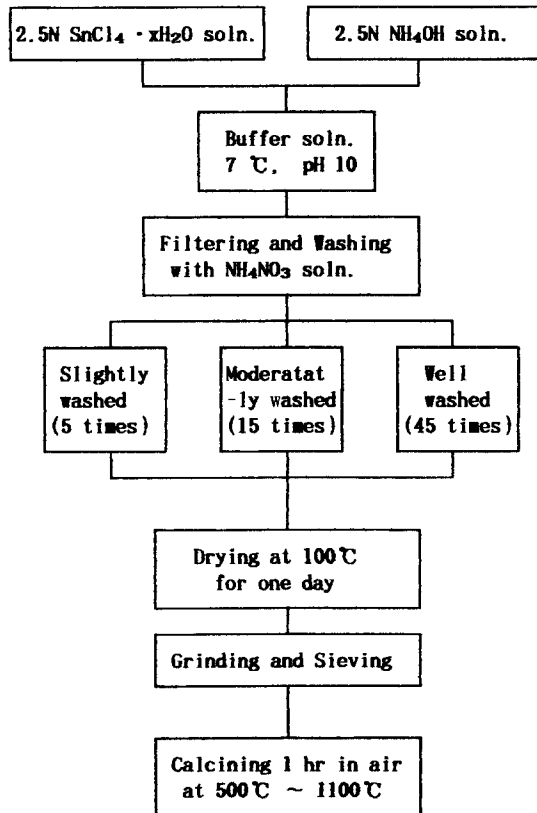


Fig. 1. Flow chart for preparation of SnO₂ powder by hydroxide process.

해고되어 여과지를 통과하기 때문이다⁹⁾.

침전물의 세척시 그림 1에서와 같이 세척 정도를 조절함으로써 Cl^- 잔류량이 많은 경우와 중간 및 적은 경우의 분말을 각각 제작하였다. 세척 용기는 용량이 약 $700cm^3$ 인데(직경 115mm), 용기의 아래 부분의 약 $250cm^3$ 정도의 부피를 침전물이 층상으로 점유하였다. 잔여부분에 세척액을 넣고 이를 모두 여과시키는 것을 1회 세척으로 간주하였다. 5회 세척만 시행한 경우를 Cl^- (잔류)량이 많은(slightly washed) 분말로 15회 세척한 경우를 중간 정도의 Cl^- 양이 있는(moderately washed) 분말로 명명하였다. Cl^- 양이 적은 경우(well washed)는, 여액이 $AgNO_3$ 용액과의 은거울 반응이 거의 나타나지 않는다고 판단되는 때까지 충분히(45회 정도) 세척하였다. 본 연구에서 세척 정도에 대해 특별한 언급이 없는 경우는 충분히 세척된 분말을 사용한 경우이다.

세척된 침전물을 $100^\circ C$ 에서 24시간 건조하고, 100mesh 이하로 분쇄하여 이차입자(grain) 크기를 조절하였다. 이들 건조된 stannic acid는 DT-TGA로 열분해 특성을 측정하고, $100^\circ C \sim 500^\circ C$ 범위에서 가열에 따른 표면 hydroxyl기의 변화를 FTIR로 관찰하였다. 이어서 stannic acid를 $500^\circ C \sim 1100^\circ C$ 의 온도로 공기중에서 1시간 동

안 각각 하소하였다. 하소 분말은 AES(Auger Electron Spectroscopy)로 화학조성을, BET로 비표면적을 측정하고, 투사전자현미경(TEM)과 주사전자현미경(SEM)으로 형상을 관찰하였다. 사용한 장치는 DTA(Dupong 9900, V1.OJ), TGA(Dupong 9900, V1.1F), FTIR(Perkins Elmer 1725X), AES(Perkins Elmer phi 670), BET(Micromeritic; ASAP 2000), SEM(JEOL JSM T200) 및 TEM(JOEL 200CX)이었다. FTIR의 측정은 in-situ한 측정을 위하여 별도의 cell을 사용하였는데, cell의 모식도는 다른 문헌에 소개되어 있다¹⁷⁾.

3. 실험결과 및 검토

3.1 SnO_2 분말의 물리적 특성

본 연구에서 stannic acid 및 SnO_2 분말에 함유된 잔류 염소이온(Cl^-)의 양을 습식법¹⁸⁾ 포함한 몇가지 방법으로 정량분석하였으나 이들 결과의 신뢰도가 낮아 이를 표기하지 않는다. 그림 2에는 $500^\circ C$ 와 $700^\circ C$ 에서 하소된 분말의 AES곡선을 수록하였는데 $182eV$ 에서의 Cl peak는 보이지 않고 있다.

Son등은 stannic acid의 세척 정도를 조절할 경우 Cl 잔류량이 5.1%에서 0.5%로 감소된다고 보고하였다¹⁰⁾. 그들은 또한 하소 온도에

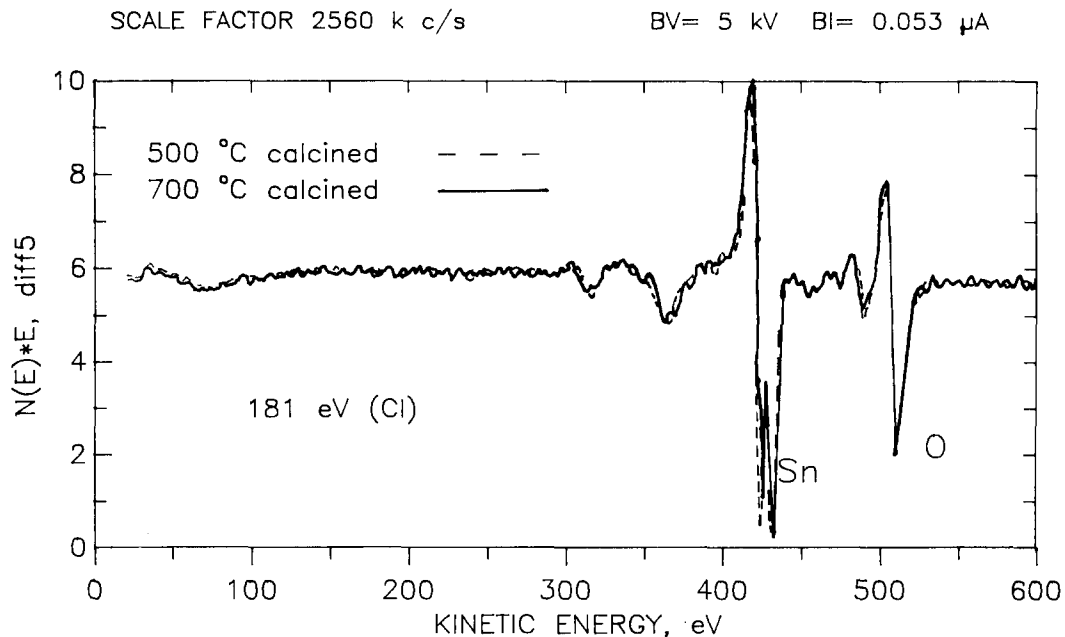


Fig. 2. AES spectroscopies of SnO_2 powder calcined at $500^\circ C$ and $700^\circ C$, respectively.

다른 잔류 염소이온의 양의 변화를 관찰하였는데, 잘 세척된 분말의 경우 초기 0.5%에서 1100°C 하소후 700ppm이 되며 세척 정도가 증가되어도 650°C-2h 하소후에도 잔류 Cl⁻의 양은 0.2%로 거의 일정하다고 보고하였다.(실제 제시된 data에서는 0.23%에서 0.18%로 감소되었다.) 그들은 이 같이 Cl⁻이 하소 후에도 잔류하는 원인을 Cl⁻이 수화물격자에 치환되어 있기 때문이라고 설명하였다. 본 연구에서는 세척 정도에 따라 stannic acid에는 물론 고온(>650°C) 하소된 SnO₂분말에서도 잔류 Cl⁻ 양이 변화된다는 여러 간접적인 증거를 얻을 수 있었다. 즉 동일 하소온도에서도 세척 정도가 증가함에 따라, SnO₂분말과 금속을 수분이 있는 곳에 장시간 함께 둘 경우 발생하는 금속의 산화반응정

도가 감소하고, SnO₂분말로 제작한 센서의 전기 저항값이 커졌다. 따라서 본 연구에서의 stannic acid와 SnO₂분말의 잔류 Cl⁻ 양은 세척 정도에 따라 상이하다고 할 수 있다.

그림 3은 잔류 Cl⁻ 양이 적은 분말(stannic acid)과 많은 분말을 각각 500°C(a, b)와 1100°C(c, d)에서 하소시킨 후의 SnO₂분말의 TEM사진이다. 그림 3에서 SnO₂분말은 nm크기의 수많은 일차입자들이 응집하여 μm크기의 이차입자를 형성하는 구조를 갖으며, 하소온도가 상승하면 일차입자 크기가 커지고 있다. 또한 그림 3에서 500°C로 하소된 경우 잔류 Cl⁻ 양이 많은 분말의 일차입자 크기가 다소 작으며, 1100°C 하소의 경우 반대 경향을 나타내고 있다.

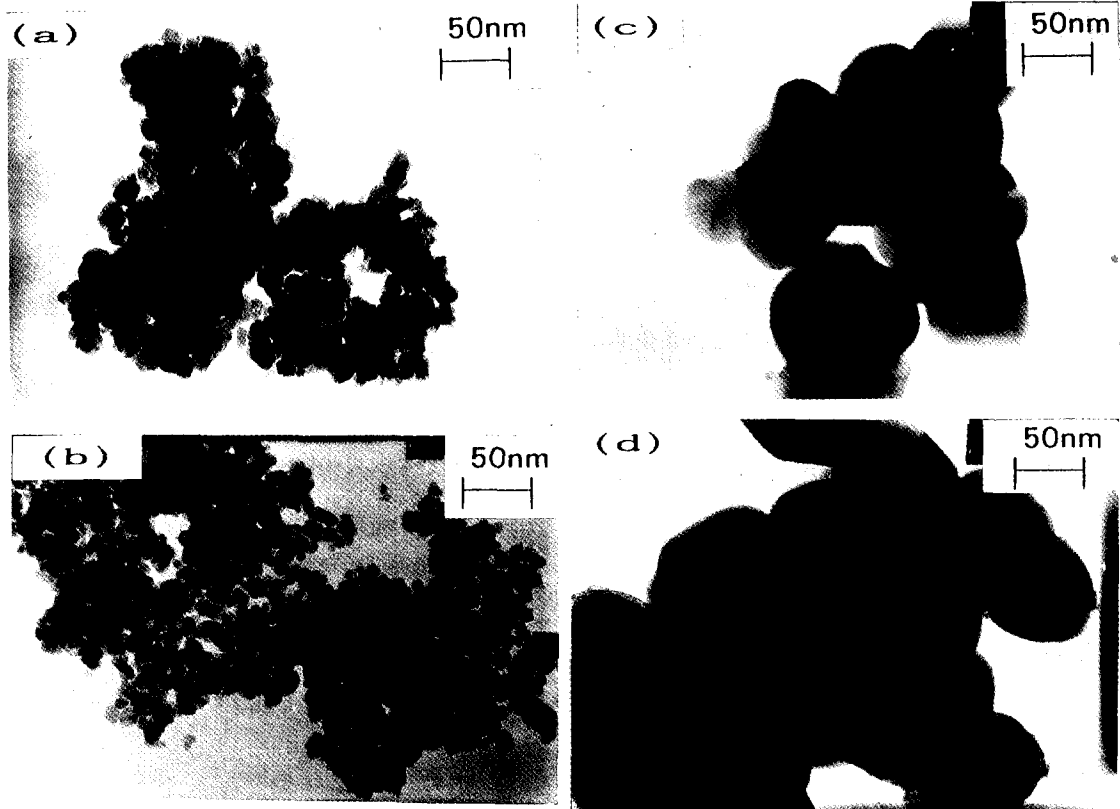


Fig. 3. TEM images of SnO₂ powder as functions of residual chloride ion content and calcining temperature. Chloride ion content of α-stannic acid was controlled as in Fig. 1. (a) well-washed(calcined at 500°C), (b) slightly-washed(500°C), (c) well-washed(1100°C) and (d) slightly-washed(1100°C).

그림 4에는 SnO₂분말의 하소온도와 잔류 Cl⁻ 양에 따른 BET결과를 나타냈다. 그림 4에서 모든 세척조건에서 하소온도가 증가되면 비표면적은 감소하고 있으며, 잘 세척된 분말

의 측정결과는 이전 보고서에서의 결과보다¹⁹⁾ 다소 작은 값을 보이고 있다. 이것은 측정장치의 차이에 기인한 것으로 판단된다. 그림 4에서 잔류 Cl⁻ 양에 따른 비표면적의 대소관계

는 하소온도에 따라 변화되고 있다. 즉 잔류 Cl^- 양이 적은 분말의 경우 저온하소시에는 비표면적이 상대적으로 작은 값을, 고온하소시에는 상대적으로 큰 값을 보이고 있다. 이는 그림 3의 결과와 일치한다. Son 등은¹⁰⁾ 잔류 Cl^- 양의 변화에 따른 stannic acid의 비표면적 변화도 보고하였는데, 잔류 Cl^- 양이 많은 경우 하소후(650°C-2h) 비표면적이 감소된다고 하였다. Son 등의 보고에서의 650°C는 그림 4의 온도보다 낮은데 이 차이는 부분적으로 하소 시간의 차이에 의한 것으로 판단된다. Son 등은 비표면적 변화의 이유를 언급하지 않았다.

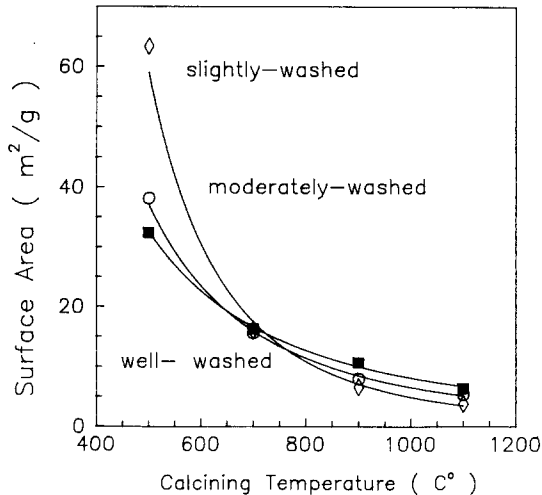


Fig. 4. Specific surface area of SnO_2 powder prepared by hydroxide method, as functions of calcining temperature and residual chloride ion content.

이상의 결과를 요약하면, 잔류 Cl^- 은 저온하소시에는 일차입자 크기를 상대적으로 작게 하며 고온하소시에는 상대적으로 증가시킨다고 할 수 있다. 잔류 Cl^- 이 SnO_2 분말의 물리적 특성을 변화시키는 원인을 설명한 문헌은 찾지 못하였다. 이에 의한 변화 기구를 알아보기 위하여 stannic acid의 열분해 특성을 측정하였다.

3.2 α -stannic acid의 열분해 거동

그림 5에는 잔류 Cl^- 양의 변화에 따른 stannic acid의 DT-TGA 특성곡선을 표기하였다. 그림 5(a)는 잘세척된 분말의 DTA 곡선인데, 30°C~380°C에 이르는 크고 넓은 흡열 peak와 380°C~450°C의 작고 좁은 흡열 peak

를 보이고 있다. 그림 5(b)로부터 잔류 Cl^- 양이 증가되면 그림 5(a)의 30°C~380°C의 넓은 흡열 peak는 크기 감소와 함께 180°C~200°C 부근에서 소멸되며, 380°C~450°C의 흡열 peak의 크기는 상대적으로 증가됨을 알 수 있다. 잔류 Cl^- 양이 가장 많은 경우인 그림 5(c)에서는 200°C~380°C와 380°C~450°C의 흡열 peak가 합쳐져 있다.

그림 5(d)에는 잔류 Cl^- 양의 차이에 따른 TGA곡선의 변화를 표기하였다. 그림 5(d)에서 잘 세척된 분말의 경우 대략 460°C까지는 온도상승에 따라 빠른 속도로 무게가 감소되며, 이후 약 600°C까지 완만히 무게가 감소되고 있다. 이러한 경향은 잔류 Cl^- 양이 보다 많은 경우에도 유사하다. 그러나, 잔류 Cl^- 양이 증가됨에 따라 초기의 감량 정도는 커지나 330°C 이후에는 오히려 작아지며 무게감소가 완료되는 온도는 증가되고 있다. 그림 5(e)에는 잔류 Cl^- 양의 차이에 따른 DTG(미분-열감량) 곡선을 수록하였는데, 잘 세척된 분말의 경우 100°C를 중심으로 한 peak와 380°C를 중심으로 한 peak를 또한 280°C 부근의 좁은 peak를 볼 수 있다. 이는 100°C와 380°C 및 280°C 부근에서 왕성히 감량하는 물질이 있음을 의미한다. 또한 잔류 Cl^- 양이 증가됨에 따라 DTG의 380°C를 중심으로 한 peak는 감소되고 있다.

Kaneko 등은⁷⁾ α -, β - stannic acid의 DT-TGA를 측정하였는데, 본 연구와 같은 α -stannic acid의 경우에 그림 5(a)와는 다소 상이한 DTA결과를 제시하였다. 즉 60°C~230°C(140°C를 중심으로 한)의 크고 넓은 흡열 peak와 240°C~260°C의 작은 흡열 peak 및 330°C~370°C에 위치하는 중간 크기의 흡열 peak를 보고하였다. Kaneko 등은 이들 흡열 peak가 각각 탈수반응과 염화암모늄의 상전이 및 염화암모늄의 승화에 의한 것이라고 설명하였다. 그러나, 240°C~260°C와 330°C~370°C의 흡열 peak에 대한 설명은, 분말 제조용 SnCl_4 수용액의 농도에 따라 이들 peak면적이 변화됨으로부터 유추한 것이다. 염화암모늄의 승화온도는 350°C 이상이라고 보고된 바^{8,10)} 염화암모늄의 승화 흡열 peak는 330°C~370°C보다 높은 온도에서 나타날 것으로 판단된다. Kaneko 등은 분말의 세척정도에

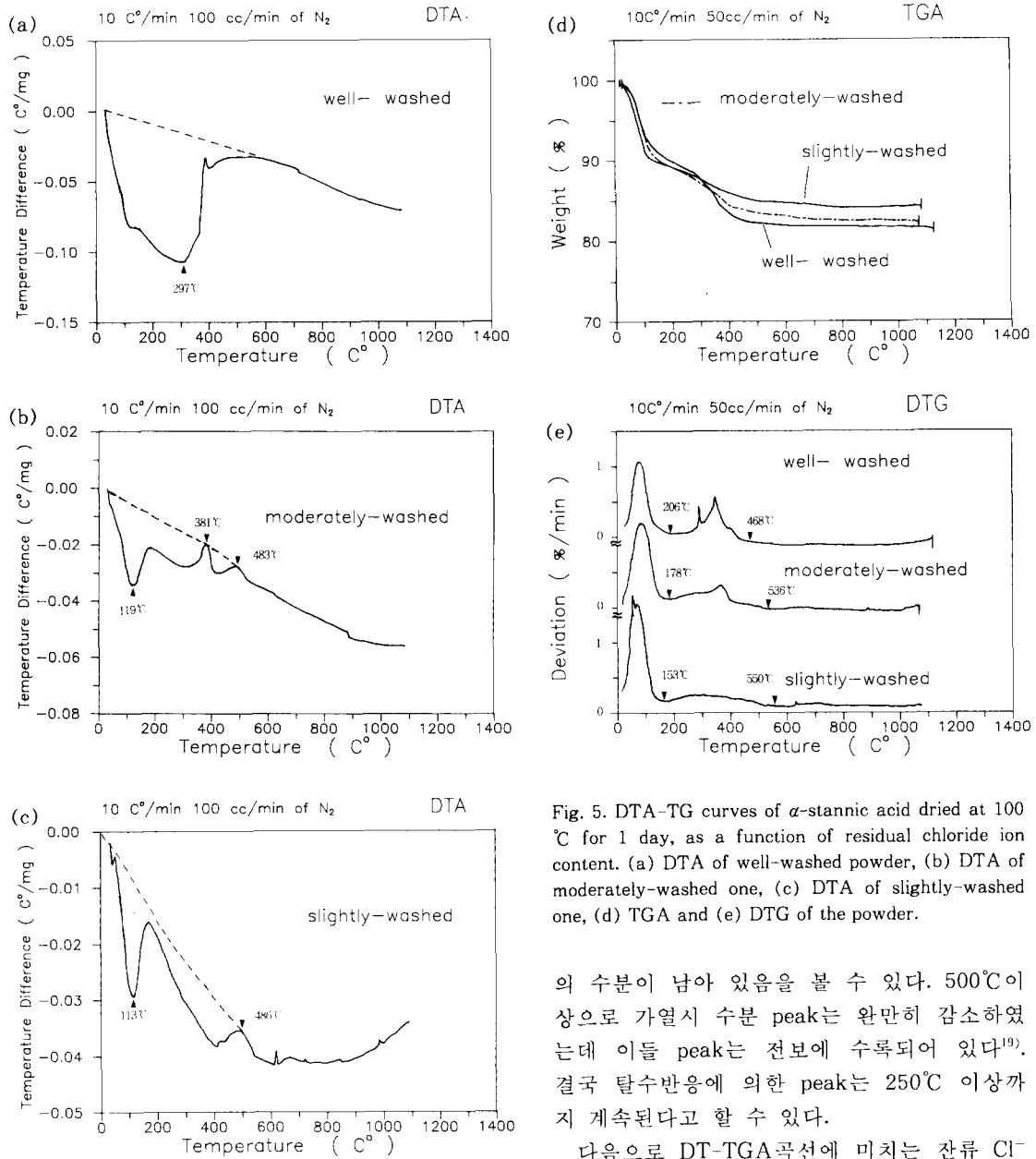


Fig. 5. DTA-TG curves of α -stannic acid dried at 100 °C for 1 day, as a function of residual chloride ion content. (a) DTA of well-washed powder, (b) DTA of moderately-washed one, (c) DTA of slightly-washed one, (d) TGA and (e) DTG of the powder.

대해 상세히 설명하지 않았으나, 그들의 TGA-DTG곡선으로부터 그들 분말의 Cl⁻ 양은 본 연구의 중간 정도로 세척된 분말과 유사하다고 판단된다.

탈수반응 peak가 60°C~230°C인지를 알기 위하여, FTIR을 측정하였는데 그 결과를 그림 6에 수록하였다. 그림 6에서 100°C에서 건조된 수화물의 가열온도에 따른 수분의 변화를 알 수 있는데, 3400cm⁻¹의 peak가 250°C 가열후 크게 감소했으나, 500°C까지도 얼마간

의 수분이 남아 있음을 볼 수 있다. 500°C 이상으로 가열시 수분 peak는 완만히 감소하였는데 이들 peak는 전보에 수록되어 있다¹⁹⁾. 결국 탈수반응에 의한 peak는 250°C 이상까지 계속된다고 할 수 있다.

다음으로 DT-TGA곡선에 미치는 잔류 Cl⁻의 영향을 알기 위하여, Cl 이 수화물 내에 어떠한 상(phase)으로 존재하는지를 검토한다. 즉 잔류 Cl⁻이 별도의 상을 형성함으로써 열분해저동에 영향을 주는지를 살펴본다. 앞서 Cl 은 수화물 격자내의 수산기를 치환한다고 설명하였는데 (이의 고용도를 초과하는) 일정농도 이상에서는 별도의 염화물을 형성할 수도 있을 것이다. 이러한 염화물로는 SnCl₂ (또는 SnCl₄), NH₄Cl 등이 있다. 그러나, 이들 염화물은 존재할 수 없다고 판단된다. 즉

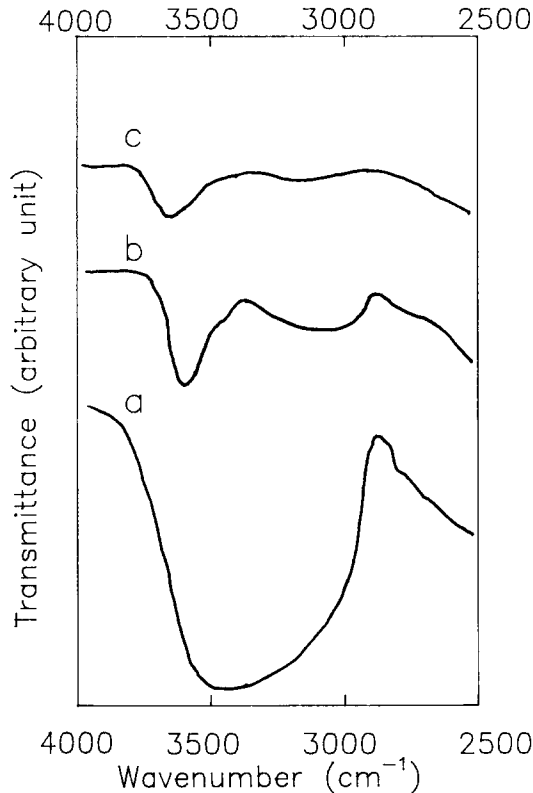


Fig. 6. FTIR curves of α -stannic acid; (a) after dried at 100°C for 1 day, (b) after heat-treatment at 250°C and (c) after heat-treatment at 500°C.

SnCl_2 와 NH_4Cl 의 용해도는 찬물 100cc에 각각 83.9g과 118.3g($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 는 실험적으로 70g; 8N 이상임)인 반면 Sn^{+4} 와 OH^- 의 용해도적은 약 10^{-56} 이다. ($K_{sp} = [\text{Sn}^{+4}][\text{OH}^-]^4$)^{7, 20}. 이 경우 본 연구에서의 분말제조 및 세척조건에서는 SnCl_2 등의 염화물은 생성될 수가 없고 Cl^- 는 수화물 격자에 치환된 형태로만이 존재한다. 또한 수Å 크기의^{11, 21} 수화물 격자 내에서의 Cl^- 의 응집(clustering)현상은 세척되는 조건에서 나타나지 않을 것으로 판단된다. XRD peak에 의해서도 기타의 염화물의 존재는 확인되지 않았다¹⁹. 결국 잔류 Cl^- 은 수화물 격자내의 수산기를 치환한 형태로 존재하며, 이의 파다에 의한 영향은 연속적인 특성을 갖을 것으로 판단된다. 이 경우 염화암모늄은 수화물 표면의 Cl^- 에 부착된 NH_4^+ 의 형태라고 할 수 있고, 기타 비염화물로는 NH_4NO_3 가 세척시 수화물 입자간극에 존재함으로써 건조후 수화물 입자사이에 NH_4NO_3 결정상으로 존재할 것이다.

이상의 설명으로부터 그림 5(a)의 30°C ~ 380°C의 넓은 흡열 peak는 물리흡착수의 증발에 의한 peak(30°C ~ 110°C)와 화학(결정)흡착수의 증발 peak(110°C ~ 380°C) 및 NH_4NO_3 의 승화 peak(300°C 부근)가 중복된 것으로 판단된다. 또한 380°C ~ 450°C의 작은 흡열 peak는 주로 염화암모늄의 승화에 의한 것으로 생각된다. 여기서 화학(결정)흡착수의 증발온도를 110°C ~ 380°C로 설명한 것은 잠정적인 것으로 아래에서 다시 논의한다. 380°C ~ 450°C의 peak가 주로 염화암모늄의 승화에 의한 것임은 그림 5(a)~(c)에서 이 peak의 크기가 변화됨으로 부터도 알 수 있다.

다음에는 그림 5(e)의 DTG곡선이 380°C에서 최대 peak를 보이는 반면 그림 5(a)의 DTA곡선상의 흡열 peak가 380°C에서 종료되는 원인을 검토한다. 그림 5(a)와 (e)의 불일치는 다른 기구가 존재함을 의미한다. 이 기구는 화학흡착수 증발(탈수)에 의한 흡열과 병행하여 진행되는 결정화에 의한 발열반응이라고 판단된다. 이러한 판단은 비정질의 결정화가 발열반응이며, stannic acid에서 ~300°C부터 결정화가 시작된다는 문헌보고에서 알 수 있다^{8, 21, 22}.

여기서 화학흡착수 증발과 병행한 결정화의 반응온도범위에 대해 살펴보기로 한다. 결정화 발열반응(380°C) peak는 그림 5(a)에 나타나지 않았다. Kaneko 등은 탈수반응이 넓은 온도범위에서 완만히 진행되며, 이는 stannic acid($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 내의 OH^- (기) 결합 에너지 상태가 넓은 분포를 갖기 때문이라고 설명하였다. 또한 전체적인 무게감량은 600°C까지도 계속되는데 이것은 탈수를 포함한 여러 반응이 이 온도까지도 진행되기 때문이라고 설명하였다. 이러한 설명은 다른 연구자의 보고와 그림 6의 결과와도 일치한다^{21~23}. Harrison 등은²² 200°C ~ 400°C에서 화학(결정)흡착수의 탈수가 활발히 일어나고 이후에도 계속된다고 하였다. Yamazoe 등은²³ SnO_2 의 표면에 화학적으로 흡착된 OH^- 는 600°C까지 존재하며 400°C(탈착온도범위: 250°C ~ 600°C)에서 최대의 탈착속도를 보인다고 보고하였다.

결국, 화학(결정)흡착수의 탈수(흡열)반응 및 이에 부수된 결정화(발열)반응은 110°C ~

600°C에서 진행되며 ~380°C에서 최대를 보인다고 할 수 있다. 즉 그림 5(a)의 DTA곡선상의 110°C~380°C와 380°C~450°C 흡열 peak는 380°C를 중심으로한 발열 peak에 의해 나누어진 것이며, 450°C 이후 600°C까지의 평평한 curve는 화학 흡착수 및 염화암모늄의 증발(승화)에 의한 흡열량과 결정화에 의한 발열량이 균형을 이루는 상태라고 할 수 있다. 따라서 그림 5(a)의 DTA곡선상의 흡열 peak는 30°C~110°C의 물리흡착수의 증발에 의한 흡열 peak, 110°C~450°C의 화학(결정) 흡착수의 증발 흡열 peak, 300°C부근의 NH₄NO₃의 승화 흡열 peak, 380°C~450°C의 염화암모늄의 승화 흡열 peak 및 380°C를 중심으로한 결정화에 의한 발열 peak가 중복된 것으로 판단된다.

이제, 잔류 염소이온이 DTA곡선에 미치는 영향을 살펴보자. 그림 5(a)~(c)로부터 잔류 Cl⁻ 양이 많은 경우 화학흡착수의 증발 및 염화암모늄의 승화에 의한 흡열과 이와 동시에 진행되는 결정화에 의한 발열반응의 진행온도가 높은 온도로 이동하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 잔류 Cl⁻이 stannic acid의 SnO₂로의 결정화를 방해함으로써 저온하소시 그림 4에서와 같이 큰 비표면적을 갖는 현상을 유발하는 것으로 판단된다. 이런 사실과 고온에서의 거동을 알아보기 위하여 stannic acid의 결정화 기구에 대해 살펴보기로 한다.

3.3 stannic acid의 결정화 기구

SnO₂는 난소결성 물질로 알려져 있는데, stannic acid의 하소온도 상승에 따라 입자입자 크기가 급격히 증가됨은 주목할만한 현상으로, 이의 기구가 여러 연구자들에 의해 연구되었다. 현재 SnO₂결정의 응집기구는 상진행(phase process)²¹⁾, 입자합체(particle coarsening)²⁴⁾ 및 증발응축(evaporization and condensation)기구로^{24, 25)} 설명되고 있다. Sharygin 등은²¹⁾ SnO₂가 저온에서도 높은 이동도를 갖고 기공구조가 변화되는(기공의 크기는 증가되나 기공율은 일정한) 이유를 상진행(phase process) 때문이라고 설명하였다. 즉 가열 초기에 비정질(stannic acid)이 미세한 결정상의 입자로 분화되며, 이어서 이들 입자가 빠른 속도로 보다 큰 결정으로 응집된다고 설명하였다. Varella 등은²⁴⁾ 입자합체로 결정성의 증가를 설명하였

다. 즉 하소온도의 증가에 따라 비정질에서 미세한 결정입자가 생성되며 이들 입자중 결정면의 부조화(miss-match)가 적은 방향으로 결정입자가 합쳐진다고 설명하였다. 증발응축 기구는 SnO₂의 고온소결시 입자크기 증가 없이 입자 사이의 접촉면만 커지는 현상을 설명하기 위한 것으로 일반적인 소결이론이라고도 할 수 있다²⁵⁾.

이상의 기구를 요약하면 stannic acid로부터의 SnO₂결정 성장은 초기에는 상진행 또는 입자합체에 의하고, 이들 기구에 의한 성장이 완료된 이후에는 bulk, grain boundary 및 surface를 통한 확산보다는 증발응축 반응에 의존하여 진행된다고 할 수 있다. 그러나 이들 기구에서는 결정화시 stannic acid에 존재하는 수분(OH⁻)에 대한 고려가 결여되어 있다. Kaneko 등은⁷⁾ stannic acid에 존재하는 수분의 가열온도에 따른 탈리상태를 나타내기 위한 모식도를 제시하였는데, 이를 그림 7에 표기하였다. 그림 7에서 수분 (I)은 물리 흡착수, (II)는 (화학)결합수물 (III)은 구조수인데 이들 각각의 증발온도는 대략적으로 200°C, 400°C 및 600°C이다. 상진행이나 입자합체 기구에 의하면 그림 7의 (c)단계에서 탈수와 함께 결정화가 진행된다고 할 수 있다.

그림 8은 stannic acid의 결정화시 잔류 Cl⁻이 주는 영향을 나타내기 위한 모식도인데 잔류 Cl⁻의 일부가 격자산소를 취환한 것으로 표기하였다. 본 연구에서 잔류 Cl⁻이 많은 stannic acid의 경우에도 그림 7에서와 같은 구조가 그림 8에서의 구조보다 더 많음은 주지의 사실이다. 그림 8(a)에서 잔류 Cl⁻이 많은 경우 H⁺(OH⁻)양은 (상대적으로) 감소되거나 H₂O의 양이 증가됨을 알 수 있다. 또한 그림 8(a) 중앙 우측의 H⁺나 OH⁻(H₂O)의 경우 그림 7(a)에서와는 달리 H⁺에 의한 수소결합이 없으므로 수분의 탈리는 다소 용이해 지리라고 판단되며, 이는 그림 5(d)의 결과와 일치한다. 따라서 그림 8(a)에서 (b)로의 변환 온도를 200°C 이하(<200°C)로, 그림 8(b)에서 (c)로의 변환온도를 <400°C로 표기하였다. 그러나, (c)단계에서 Cl⁻이 없을 경우 결정화를 유발하는 탈수가 진행되어도, Cl⁻은 결정면의 부조화를 증가시킴으로써 상진행이

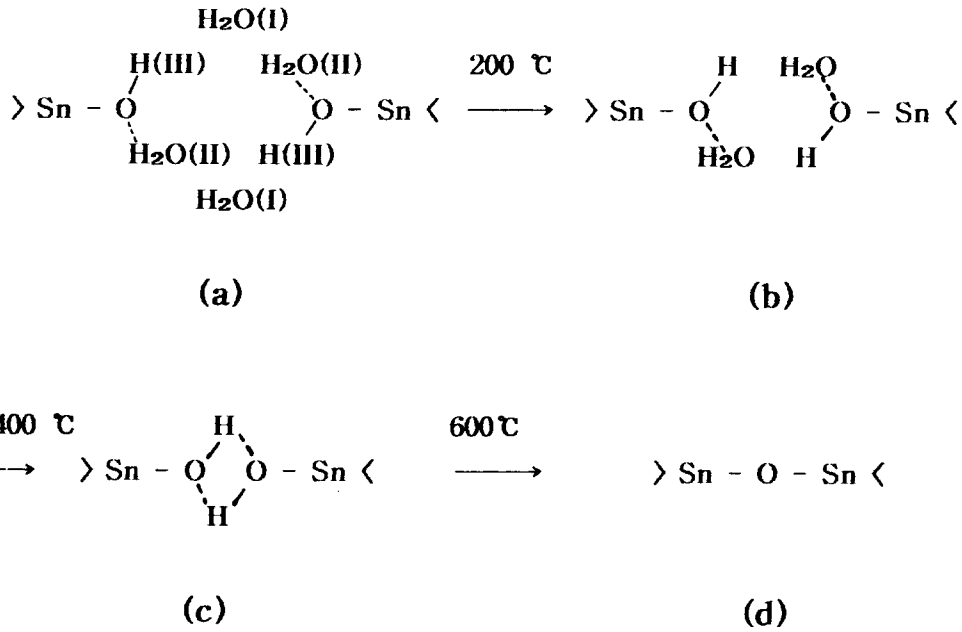


Fig. 7. Schematic diagram for dehydration process of stannic acid.(after ref.7)

나 입자합체 기구에 의한 결정성장을 방해할 것이다. 즉 잔류 Cl⁻이 많은 stannic acid는 전체적인 탈수는 보다 저온에서 이루어지나 (저온)하소시 결정입자가 미세한 SnO₂가 될 것으로 예상되는데, 이점은 그림 3, 4 그림 5 (d)의 결과와 일치한다.

그림 8(e)는 600°C 이상에서 하소된 경우로, Cl⁻의 증발에 의해 산소의 공공(V_o)이 생성된 것으로 표기되었다. 본 연구의 실험조건

(≤1100°C, 1시간 하소)에서는 모든 Cl⁻이 증발되는 것은 아니며, 동역학적인 이유와 일부는 과도한 양전하(V_o·) 생성을 방지하기 위하여 결정내에 잔류할 것으로 판단된다. 또한 생성된 산소공공의 일부는 공기중의 산소에 의해 소멸(annealed)될 것이다. 이러한 산소공공의 증가는 SnO₂의 소결시 필요한 산소의 이동도를 증가시킴으로써 분말의 결정립 크기 증가를 초래할 수 있다. 즉 초기의 잔류 Cl⁻

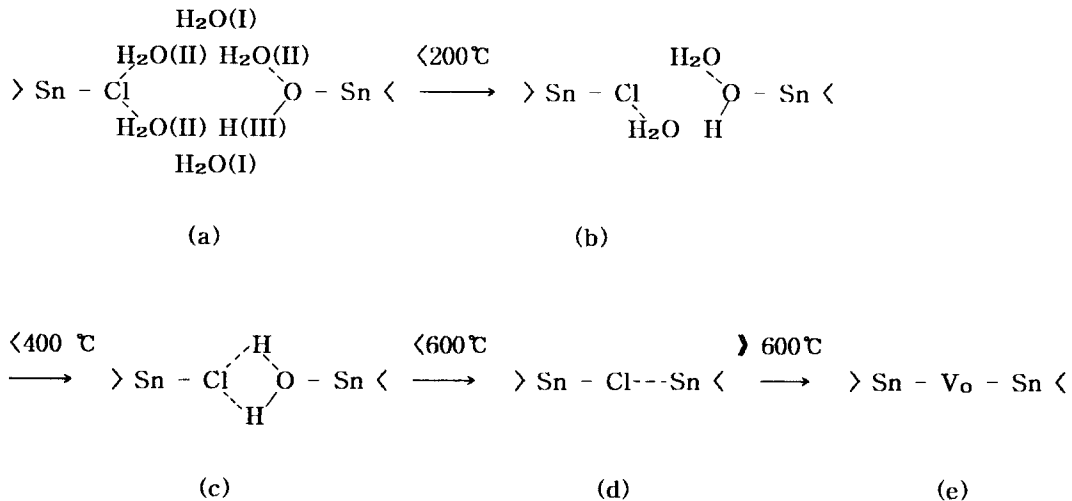


Fig. 8. Schematic diagram for the effect of residual chloride ion on dehydration and crystallization.

이 많은 분말에서는 고온하소시 증발응축에 의한 결정성장 이외에도 산소공공에 의한 소결촉진(결정성장) 효과가 클 것으로 판단된다. 산소공공 증가에 의한 소결밀도의 상승은 SnO₂에 첨가제를 넣은 경우의 연구에서 보고된 바 있다²⁴⁾. 따라서 그림 3, 4의 TEM과 BET에서의 고온하소분말의 결과는 산소공공에 의한 것으로 설명된다.

4. 결 론

수산화물법에 의해 제작된 α -stannic acid의 잔류 염소이온이 이의 열분해 거동과 하소후의 SnO₂분말의 물리적 성질에 미치는 영향을 관찰하였다. TEM과 BET 결과로부터 잔류 염소이온의 양이 감소되면 저온에서 하소된 경우 작은 정도이기는 하나 일차입자의 크기는 감소되는 반면 비표면적은 증가되었다. 그러나, 고온하소의 경우 반대되는 현상이 관찰되었다. 이러한 변화의 원인을 규명하기 위하여 α -stannic acid의 DT-TGA와 FTIR을 측정하고, SnO₂결정화기구에 대한 문헌을 검토하였다. 이로써 잔류 염소이온의 영향은 다음과 같다고 제의할 수 있었다.

(1) 잔류 염소이온은 α -stannic acid내의 산소(수산기)자리에 위치함으로써 저온 가열시 수분탈리에 수반된 결정화를 지연시킨다. 잔류 염소이온에 의한 별도의 염화물의 형성은 없다고 판단된다.

(2) 잔류 염소이온은 고온가열시 승화되고 이자리에 산소공공을 만듦으로써 소결을 촉진시킨다. 따라서 초기 잔류 염소이온의 양이 많고 고온에서 하소된 SnO₂ 분말의 결정입자 크기는 크며 비표면적은 작아진다.

(3) α -stannic acid의 DTA곡선은 탈수 및 승화에 의한 흡열 peak와 결정화에 의한 발열 peak가 중복된 것으로, 잔류 염소이온은 탈수 및 결정화 반응을 변조시킴으로써 DTA곡선을 변화시킨다.

참 고 문 헌

1. C. C. Liu in "Proceedings of the 4th International Meeting on Chemical Sensors", p2, Tokyo, Japan, Sep. 1992
2. A. Chiba "Development of TGS Gas Sensor" in *Chem. Sensor Technol.*, vol. 4,

- p1, edited by N. Yamazoe, Elsevier, New York(1992)
3. K. H. Song, Y. H. Kim, S. M. Oh and S. J. Park, "Detection of Organophosphorus Compounds with Oxide-semiconductor Sensors" in "Proceedings of the 3rd International Meeting on Chemical Sensors", p55, Cleveland, Ohio, USA, Sep. 1990
4. D. D. Lee and B. K. Sohn, "CO Detection SnO₂/Pt Thick Film" in "Proceedings of the 2nd International Meeting on Chemical Sensors", p222, edited by P. Hagenmuller, Bordeaux, France, July 1986
5. Z. M. Jarzebski, *Oxide Semiconductors*, p285, Pergamon Press, Oxford, (1972)
6. K. Danabe, T. Seiyama et. al, 금속산화물과 복합산화물, p129, 일본, 강담사, (1978)
7. S. Kaneko, "Thermal Behavior of Tin Hydroxide", *J. Chem. Soc. Japan*, (6), 906-910(1976)
8. C. A. Vincent, "The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide", *J. Electrochem. Soc. : Solid State Sci. and Technol.*, 119(4), 515-518(1972)
9. N. Yamazoe and N. Miura, "Some Basic Aspects of Semiconductor Gas Sensors"; pp. 19-42 in *Chem. Sensor Technol.*; vol. 4, edited by N. Yamazoe, Elsevier, New York (1992)
10. Y. M. Son, H. B. Kwon and E. W. Roberts, "The Effects of Residual Chlorides on Gas Sensing Characteristics of Tin Oxide Gas Sensors", *J. Elect. Chem. Soc.*, 138(7), 2185-2189(1991)
11. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Relationship between Gas Sensitivity and Microstructure of Porous SnO₂", *Denki Kagaku*, 58(12), 1143(1990)
12. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Promoting Effect of Additives on Thermal Stability of Tin Oxide(IV) Fine Particles", *J. Mater. Sci. Letter*, 8, 1092 (1989)

13. N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, "Effect of Additives on Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators*, 4, 283-289(1983)
14. K. Takahata, "Tin Dioxide Sensors-Development and Application"; pp. 39-55 in *Chem. Sensor Technol.*; vol. 1, edited by T. seiyama, Elsevier ed., New York, 1988.
15. K. H. Song and S. J. Park, "Gas Sensing Characteristics of Tin Dioxide with Small Crystallites", *J. Mater. Sci : Mater. in Electronics*, 4(1993) 249-253
16. K. H. Song and S. J. Park, "Factors Determining the Carbon Moxoxide Sensing Properties of Tin Oxide Thick Films Calcined at Different Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(11), 2935-39(1994)
17. 박효덕, 조성국, 이재현, 손종락, 이덕동, "SiO₂가 SnO₂/Al₂O₃/Nb₂O₅ 후막소자의 CH₃CN 감지특성에 미치는 영향", *센서기술학술대회 논문집(한국센서학회간)*, 3(1), 196(1992)
18. ASTM D512-81, "Standard Test Methods for Chloride Ion in Water".
19. 송국현, 박순자, "산화물반도체의 결정입도가 가스감도와 표면특성에 미치는 영향", *한국재료학회지*, 3(4) 319-326 (1993)
20. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71st, David R. Lide Ed, CRC Press, Boston (1990)
21. L. M. Sharygin, V. F. Gonchar and A. P. Shtin, "Phase Trasitions and Pore Structure of Stannic Oxide", *Kinetic Catal.*, 16(1), 178-180(1975)
22. P. G. Harrison and A. Guest, "Tin Oxide Surfaces, part 17-An Infrared and Thermogravimetric Analysis of Tin(IV) Oxide Gel", *J. Chem. Soc. : Faraday Trans. I*, 83(11), 3383(1987)
23. N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa and T. Seiyama, "Interactions of Tin Oxide Surface with O₂, H₂O and H₂", *Surf. Sci.*, 86, 335-344(1979)
24. J. A. Varella, O. J. Whittemore and M. J. Ball, "Structural Evolution during the Sintering of SnO₂ and SnO₂-2m/o CuO", *Sintering*, 85, 259-268, Plenum Press (1987)
25. T. Kimura, S. Inada and T. Yamaguchi, "Microstructure Development in SnO₂ with and without Additives", *J. Mater. Sci.*, 24, 220(1989)