

Ammonium Nitrate를 이용한 침전법으로 제조된 SnO₂ 특성분석

손향호 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과
(2010년 4월 15일 접수, 2010년 5월 12일 채택)

Characteristics of SnO₂ Prepared by Preparation Method with Ammonium Nitrate

Hyang Ho Son and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Kangwon 200-701, Korea
(Received April 15, 2010; Accepted May 12, 2010)

SnCl₄와 침전제로 ammonium nitrate (NH₄NO₃)의 수용액들을 사용하여 90 °C에서 침전반응으로 얻은 주석산(stannic acid)을 열처리하여 SnO₂ 분말을 제조하였으며, 요소((NH₂)₂CO)를 침전제로 사용한 균일침전법으로 주석산을 제조하여 열처리 전후로 재료의 특성을 상호 비교하였다. Ammonium nitrate의 침전법에 의한 주석산은 열처리에 따른 중량감소가 700 °C까지 이루어졌으며, 전체 중량감소는 16.5%였다. 또한 600 °C의 열처리로 비정질 주석산이 완전한 결정질의 SnO₂로 상변화가 이루어졌다. 주석산 제조 과정에서 SnCl₄ 수용액의 농도 증가 및 열처리 온도 증가에 따라 SnO₂의 결정입계가 증가하였다. 요소를 침전제로 사용한 균일침전법은 ammonium nitrate를 침전제로 하는 균일법보다 같은 조건의 열처리 공정 후에 상대적으로 미세한 결정입계의 SnO₂를 얻을 수 있었다.

SnO₂ powders were prepared from the calcination of stannic acids precipitated from the aqueous solution of SnCl₄ with ammonium nitrate as a precipitator at 90 °C. For the comparison of properties, the stannic acids were prepared from the homogeneous precipitation method using urea as a precipitator at the same temperature. The stannic acid from ammonium nitrate at a thermal gravity analysis showed the weight loss until 700 °C and the percentage of total weight loss was 16.5%. The crystallization of stannic acid into SnO₂ finished in the calcination at 600 °C for 2 h. The crystallite size of SnO₂ increased with the increase of calcination temperature and initial concentration of SnCl₄ solution. In case of the same calcination condition, SnO₂ prepared from homogeneous precipitation using urea had a relatively smaller crystallite size rather than SnO₂ prepared from ammonium nitrate.

Keywords: precipitation method, SnO₂, stannic acid, calcination, ammonium nitrate

1. 서 론

SnO₂는 촉매[1], 기체센서[2], 태양전지의 투명전극[3,4] 등 다양한 응용성을 갖은 반도체성 재료이다. 최근 들어 박막형성을 통한 광전 소자에 이용성이 크게 증가하고 있다[5]. 현재까지 주요 응용분야인 기체센서에는 SnO₂의 가격이 비교적 저렴하며 기체에 대한 감응성이 뛰어난 특성 때문에 많이 적용되고 있다. 기체센서는 SnO₂의 표면에 흡착된 산소가 일산화탄소나 탄화수소 등의 환원성 기체와 반응하여 SnO₂의 전기 전도도를 변화시키는 것으로 알려져 있다[6,7]. 따라서 미세한 SnO₂ 분말을 얻는 것이 기체센서의 성능을 향상시키는데 중요하다.

SnO₂ 분말의 제조방법 중 고상법과 액상법을 들 수 있다. 고상법 중 대표적인 기계화학적 합성법은 분말의 대량생산에는 유리하나, 입자들 간의 강한 응집으로 미세분말을 얻기가 어려우며, 장시간에 걸친 분쇄과정에서 불순물이 유입될 수 있다는 단점이 있다. 반면에

용액을 이용하는 액상법은 저온에서의 분말합성이 가능할 뿐만 아니라 순수하고 균일하며, 입도분포가 작은 분말을 제조할 수 있다[8,9]. 액상법에는 졸-겔법[10], 분무 열분해법[11], 마이크로에멀전법[12], 겔 연소법[13], 수열합성법[14]과 침전법 등이 있다. 이들 중에 특히 침전법은 제조공정이 간단해 공업적으로 가장 유망한 방법이므로, 활발한 연구가 진행되고 있다[15,16]. SnO₂ 분말의 제조는 제조방법에 따라 분말의 특성이 달라지므로 원하는 물성을 갖는 SnO₂ 분말을 제조하기 위해서는 최적의 분말제조 방법을 선택하는 것이 중요하다.

침전법에 의한 SnO₂ 분말을 제조하는 방법 중에 SnCl₄를 NH₄OH와 가수분해시켜 주석산(stannic acid)의 침전을 얻은 후 이것을 열분해시켜 SnO₂ 분말을 제조하는 방법과 SnCl₄와 요소를 수용액 상태에서 혼합하여 열을 가해준 후 주석산 침전을 얻은 후 이것을 열분해시켜 SnO₂ 분말을 얻는 균일침전법이 있다[17,18]. 특히 입경이 매우 작고, 입도 분포가 좁은 SnO₂ 분말을 얻기 위해 균일침전법을 이용한 연구에서 수 나노미터 정도의 입경을 가진 균일한 분말을 얻었다는 보고가 있다[18].

현재까지 원재료로 침전법에서는 SnCl₄ 수용액과 NH₄OH 그리고

[†] 교신저자(e-mail: wglee@kangwon.ac.kr)

균일침전법에서는 SnCl₄ 수용액과 요소 수용액이 SnO₂ 분말의 제조에 주로 사용되었다. 본 연구에서는 SnCl₄ 수용액과 기존에 연구되지 않은 ammonium nitrate (NH₄NO₃) 수용액을 침전제로 사용하여 SnO₂의 제조 공정과 초기에 얻어진 주석산의 후속열처리 과정에서 나타나는 결정화 정도와 표면구조 변화 및 화학 결합변화 등 여러 가지 물성 분석을 하였다. 또한 특성비교를 위하여 SnCl₄ 수용액과 요소 수용액을 사용한 균일침전법으로 SnO₂를 만들었다.

2. 실험

본 연구에서 침전법에 의한 주석산을 만들기 위한 과정은 다음과 같다. SnCl₄ (Tokyo Chemical Industry)를 증류수로 희석시켜 0.1~1 M의 SnCl₄ 수용액을 만들고, ammonium nitrate (NH₄NO₃, Junsei)를 증류수로 희석시켜 0.1~1 M의 ammonium nitrate 수용액을 만들고, 두 용액을 1 : 1 비율로 혼합하였다. 혼합액의 침전물을 안정시키기 위해 90 °C로 일정하게 유지시킨 플라스크에서 90 min 동안 교반하고, 생성된 백탁의 반응물을 3000 rpm에서 10 min간 원심분리시켜 침전물만을 분리한 후 침전물 중에 포함된 NH₄⁺와 Cl⁻ 이온 등을 제거하기 위해 증류수로 세척한 후 3000 rpm에서 10 min간 원심분리시켜 침전을 얻는 세척 조작을 4회 더 반복하였다. 세척된 침전물을 오븐에 넣어 90 °C에서 24 h 동안 건조시킨 후 막자사발로 분쇄시켜 미세한 분말을 얻었다. 이렇게 제조된 분말을 열처리로의 알루미늄 보트에 넣고 600, 800, 1000 °C의 온도로 공기 중에서 2 h 동안 각각 열처리하여, SnO₂ 분말을 제조하였다. 균일침전법에 의한 SnO₂ 분말 제조를 위하여 0.1~1 M의 농도를 같은 SnCl₄ 수용액과 요소(NH₂)₂CO, Tokyo Chemical Industry) 수용액으로 합성을 위한 원료 수용액의 주입량이 SnCl₄와 요소가 1 : 2 비율을 유지하도록 하였다. 이 후의 제조공정은 위에서 서술한 SnCl₄와 ammonium nitrate와의 침전법과 같은 온도와 시간 등 공정 조건이 같았다.

얻어진 주석산의 열분해 과정을 알아보기 위해 질소분위기에서 승온속도 5 °C/min 으로 1000 °C까지 DTA/TGA (differential thermal analyzer/thermogravimetric analyzer, DSC Q2000/SDT Q600)분석을 하였으며, 침전법으로 제조된 침전의 열처리 온도와 초기 농도의 변화가 결정상태에 미치는 영향을 알아보기 위해 XRD (X-ray diffraction, X'Pert PRO MPD)를 사용하여 20~70° 범위에서 X선 회절 분석을 행하였고, 분말에 대한 화학적 구조를 조사하기 위해 FTIR (Fourier-transformed infrared spectroscopy, FT-3000 MX Excaliber) 분광분석을 하였다. 분말의 모양, 크기 및 분포상태는 FESEM (field emission scanning electron microscope, S-4300/Hitachi)을 이용하여 관찰하였으며 주석산에 포함된 불순물 분석을 위하여 FESEM에 부착된 EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Ammonium nitrate는 수용액에서 가수 분해되어 NH₄⁺와 OH⁻를 생성하며 수용액 내에 HNO₃을 포함시키게 된다. NH₄⁺와 OH⁻와 SnCl₄와의 반응으로 주석산을 형성시키게 되어 백탁 형태에서 원심분리기로 분말을 얻게 된다. 그러나 요소를 사용하는 균일침전법에서는 반응온도에서 요소의 분해를 서서히 일으킴으로 수용액 내에서 OH⁻를 공급하여 전체 수용액에 걸쳐 반응이 균일하게 행해지며, 거의 모든 부위에서 분말들이 동시에 균일하게 형성하게 되므로 형상 및 크기가 균일한 분말이 재현성 있게 제조된다고 알려졌다[18]. 본 연구에서 제조

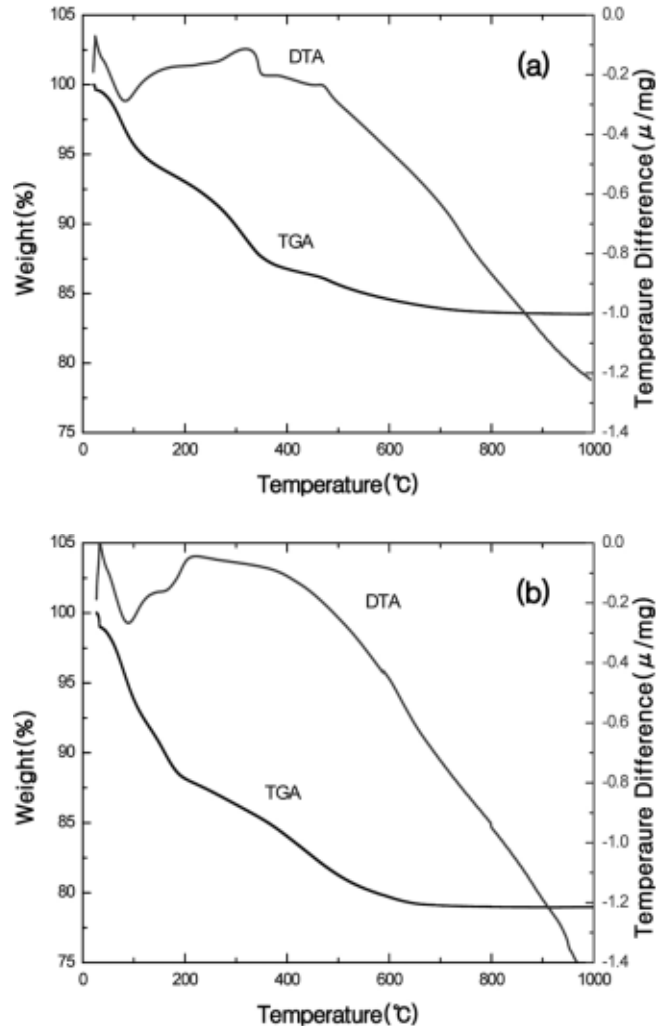


Figure 1. DTA-TGA curves of stannic acids from (a) 0.5 M SnCl₄ and 0.5 M ammonium nitrate aqueous solution with the volume ratio of 1 : 1 and (b) 0.5 M SnCl₄ and 0.5 M urea aqueous solution with the volume ratio of 1 : 2.

된 침전법에 의한 SnO₂ 분말은 90 °C의 같은 온도에서 반응을 하였으며 SnCl₄와 NH₄OH수용액을 0 °C에서 반응한 침전법[16]과 차이점을 가지고 있다. 이렇게 본 연구에서 얻은 주석산을 EDX로 분석한 결과 Sn, O, Cl, N 성분이 검출되어 반응 후에 NH₄Cl, HCl, HNO₃ 등과 같은 반응 부산물이 완전하게 제거되지 않았음을 보여준다.

침전법과 균일침전법으로 제조된 주석산에 대한 열분석 결과를 Figure 1의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. Figure 1(a)의 TGA곡선에서는 50 °C에서 300 °C의 온도 범위에 걸쳐 심한 중량감소를 보였다. 이후 온도가 증가함에 따라 중량이 서서히 감소하여 700 °C 이상에서는 거의 중량감소가 일어나지 않음을 볼 수 있다. 따라서 700 °C 부근에서 SnO₂에 부착된 반응 부산물의 제거와 관련된 분해반응이 완전하게 이루어졌음을 알 수 있으며, 전체 중량감소는 16.5%이었다. Figure 1(a)의 DTA곡선에서는 100 °C부근에서 흡착수의 탈수에 의한 흡열피크가 나타나며, 이 이유 때문에 TGA곡선에서 50 °C에서 300 °C의 범위에 걸쳐 심한 중량감소를 보였다. 발열반응은 300 °C에서 320 °C부근에서 나타나며, 320 °C부근에서 발열정점을 보인다. 이것은 NH₄⁺이온과 HNO₃ 및 HCl 부산물의 탈리로 인한 반응으로 추정되며, 이것은 뒷

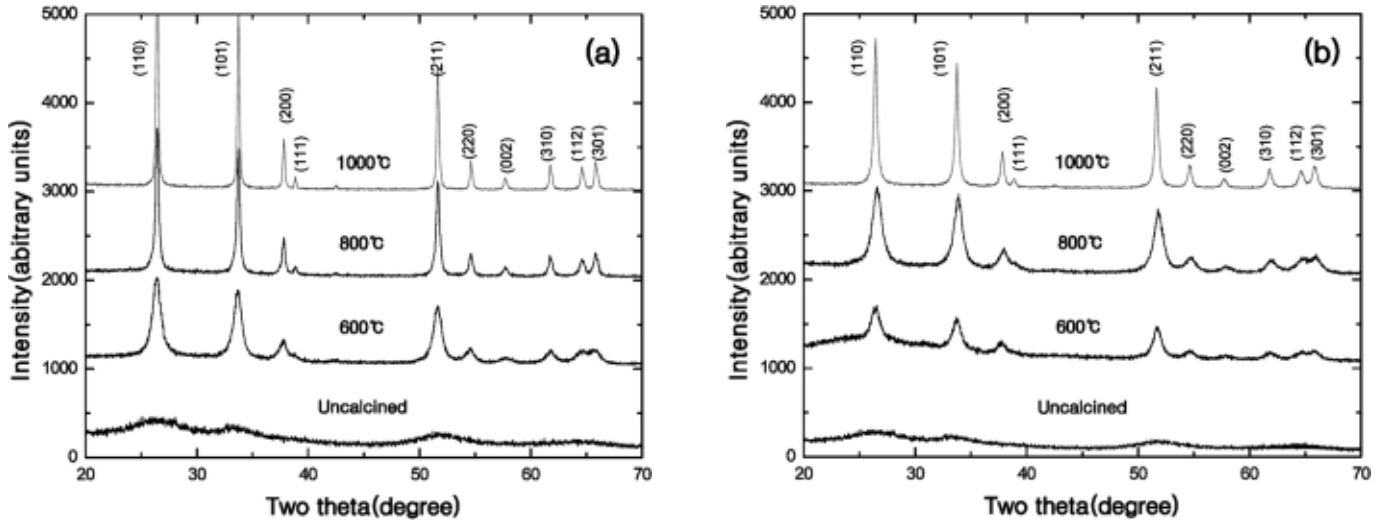


Figure 2. XRD patterns of uncalcined and calcined stannic acids at the temperature of 600, 800 and 1000 °C for 2 h. The stannic acids were obtained from (a) 0.5 M SnCl_4 and 0.5 M ammonium nitrate aqueous solution with the volume ratio of 1 : 1 and (b) 0.5 M SnCl_4 and 0.5 M urea aqueous solution with the volume ratio of 1 : 2. Peaks were indexed according to JCPDS card of SnO_2 (card no. 41-1445).

질의 FTIR 분석을 통해 확인되었다. 한편 부착수의 증발로 인해 300 °C부터 분해반응이 끝나는 700 °C까지 분말의 표면에 화학적으로 결합되어 있는 OH기가 서서히 탈리되는 현상을 TGA의 같은 온도구간에서의 완만한 중량감소로 확인할 수 있다. 균일침전법으로 제조된 주석산의 경우 Figure 1(b)에서와 같이 100 °C 부근에서 흡착수의 탈수에 의한 흡열피크를 보이며 220 °C 부근에서 NH_4^+ 의 탈리에 기인한 발열피크를 보여 주어 기존의 연구결과와 일치함을 보여 주었다 [16,17]. 중량감소의 경우 200 °C까지 급격한 감소현상을 보였으며 이후 700°C까지 부착수의 탈리에 기인한 지속적인 중량감소 현상을 보였으며 전체적인 중량감소는 일반적으로 알려진 15~17%를 넘는 22% 정도였다[18]. 같은 공정방법으로 제조되었으나 다만 침전제로 ammonium nitrate과 요소의 사용으로 각각 생성된 주석산의 열분석결과는 중량변화 및 탈착되는 성분 및 관련 온도에서 차이가 있음을 알 수 있다.

침전반응을 통해 얻어진 주석산은 열처리 시 탈수축합 반응에 의해 결정성 SnO_2 분말로 변하게 된다. 주석산의 열처리에 따라 결정화 과정을 살펴보기 위해 X선 회절 분석을 실시하였다. Figure 2는 초기 농도가 0.5 M인 반응물을 사용하여 침전법과 균일침전법으로 제조 후에 침전시킨 주석산들을 원래상태와 600, 800, 1000 °C의 온도에서 2 h 열처리시켰을 때의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 열처리되지 않은 주석산은 모두 비정질 형태의 구조를 가지고 있었다. 600 °C에서 열처리한 경우에는 Figure 2(b)에서와 같이 균일침전법에서 얻어진 주석산은 완전한 결정화가 이루어지지 않은 상태로 결정화 특성피크와 비정질 상태를 나타내는 완만한 피크들이 혼재하였다. 그 이상의 온도에서는 완전한 결정체인 SnO_2 가 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 침전법에 의한 주석산은 Figure 2(a)에서와 같이 600 °C에서부터는 완전한 결정체 SnO_2 가 형성되었음을 보여주었다. 이는 열분석에서 700 °C 이상의 온도에서 중량감소가 완료되는 것과 연계되며, 따라서 주석산을 700 °C 이상의 온도로 열처리하여 완전한 결정성인 SnO_2 을 얻는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 또한 Scherrer 식[19]에 따른 열처리 후에 얻어진 SnO_2 의 결정입자의 크기 계산에서 (110)에 대한 800 °C의 열처리 후에 침전법의 SnO_2 는 39.96 nm이고 균일침전법의 경우는 16.34 nm로 균일침전법에 의한 SnO_2 의 결정입계가 같은 열처리온도에서 상대적

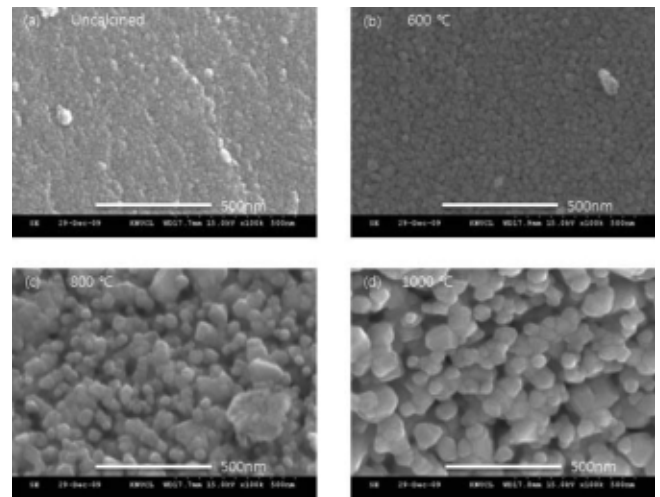


Figure 3. Surface morphology of the materials in Figure 2(a).

으로 작음을 알 수 있었다.

Figure 3은 침전법으로 제조된 주석산을 Figure 2(a)와 같은 방법으로 열처리 전후에 표면 형상과 결정립의 크기를 비교하였다. 열처리 전의 주석산은 입도가 매우 작은 형태를 보여 주어 Figure 2(a)의 분석결과와 같이 비정질과 미세결정질로 구성되어 있음을 보여준다. 600 °C에서 열처리된 시료는 열처리하지 않은 것과 비교해서 결정립이 약간 더 크게 성장한 상태를 보여주며 그보다 높은 온도에서는 결정립끼리의 결합으로 보다 큰 결정립 형태로 성장하여 있음을 알 수 있다. Figure 3의 SEM을 통한 표면형상 분석결과는 열처리 온도 증가에 따른 결정립이 성장함을 나타내어 Figure 2(a)에서 나타나는 열처리 온도에 따른 결정성 특성 피크 형상이 나타내는 결정립 증가 특성과 경향성이 잘 일치함을 알 수 있다.

SnCl_4 수용액과 ammonium nitrate 수용액의 초기농도를 변화시키며 침전법으로 제조한 주석산들의 열처리 후의 결정 상태를 살펴보기 위해 X선 회절 분석을 실시하였다. Figure 4는 SnCl_4 수용액과 ammonium nitrate 수용액의 초기농도가 각각 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M일 때

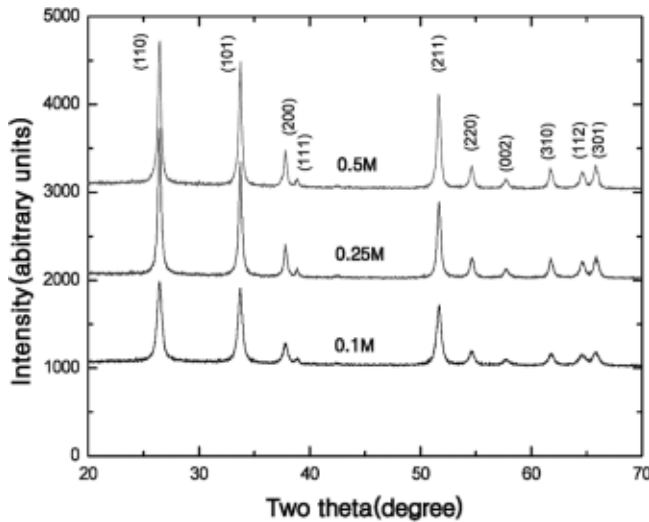


Figure 4. XRD patterns of calcined stannic acids at the temperature of 800 °C for 2 h. The stannic acids were obtained from (a) 0.1 M SnCl₄ and 0.1 M ammonium nitrate aqueous solution, (b) 0.25 M SnCl₄ and 0.25 M ammonium nitrate aqueous solution and (c) 0.5 M SnCl₄ and 0.5 M ammonium nitrate aqueous solution with the volume ratio of 1 : 1, respectively.

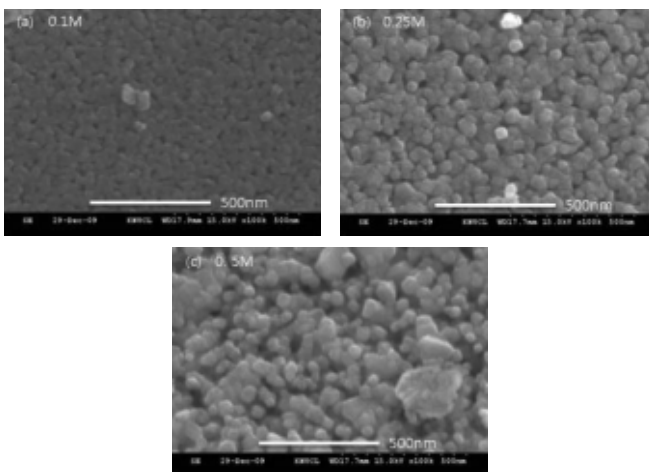


Figure 5. Surface morphology of the materials in Figure 4.

얻어진 주석산들을 800 °C 온도에서 2 h 열처리 후에 형성된 SnO₂의 X선 회절 피크를 나타낸 것이다. 초기농도가 높은 경우에는 열처리 후에 상대적으로 결정화가 잘 되고 결정입경이 큰 SnO₂를 얻을 수 있었다. Figure 5는 Figure 4와 같은 시편의 표면형상의 관찰결과로 SnCl₄의 초기농도가 증가함에 따라 같은 조건에서의 열처리 후에 결정입경의 크기가 커짐을 보여 준다. 따라서 보다 작은 결정입경을 얻기 위해서는 초기농도를 반응 전에 적절하게 조절하는 것이 필요하다.

침전법과 균일침전법에 의하여 형성된 주석산의 원소간의 결합상태를 열처리 전후에 FTIR로 분석하였다. 침전법의 주석산은 Figure 6과 같이 H₂O의 신축진동과 변각진동에 의한 피크[17]인 3400 cm⁻¹와 1620 cm⁻¹에서의 흡수피크와 침전제인 NH₄NO₃의 첨가로 주석산 침전분말의 세척 후에 남아있는 NH₄⁺이온에 의한 흡수피크가 1340 cm⁻¹에서 나타났[16]. 그러나 800 °C에서 2 h 열처리 후에는 이들 흡수 피크들은 모두 없어지고 Sn-O와 관련된 흡수피크만 나타나서 Figure

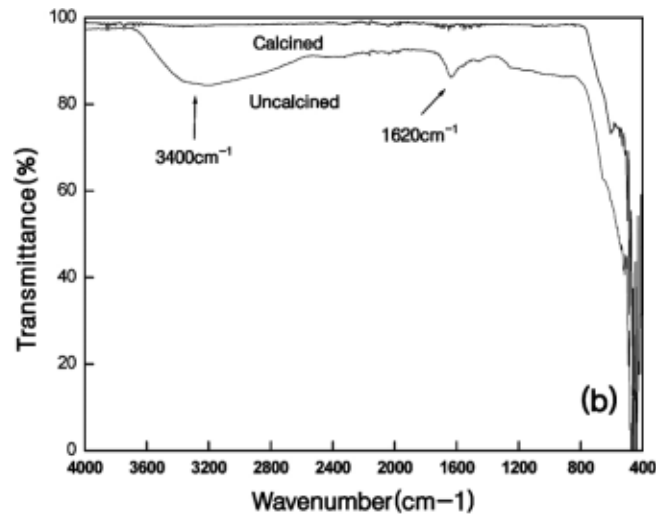
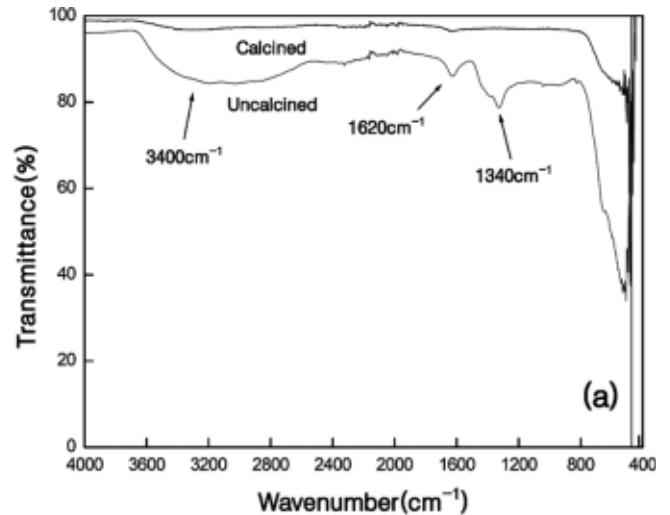


Figure 6. FTIR spectra of uncalcined and calcined stannic acids prepared from 0.5 M SnCl₄ and 0.5 M ammonium nitrate aqueous solution with the volume ratio of 1 : 1. The calcination condition was 800 °C and 2 h.

1(a)의 열분석결과와 Figure 2(a)의 XRD 분석결과에서 나타난 결정질의 순수한 SnO₂가 형성되었음을 보여준다.

4. 결 론

SnCl₄ 수용액과 침전제로 ammonium nitrate를 사용한 90 °C의 침전법 제조공정을 통하여 얻어진 주석산에 대한 열처리 전후의 특성을 분석하였으며, 특히 같은 조건에서 침전제로 요소를 사용한 균일침전법으로 제조된 주석산의 열처리 전후에 나타나는 물성과의 비교를 통하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

침전법으로 제조된 주석산의 열분석에서 부착물의 탈리로 300 °C까지의 급격한 중량감소를 보이며 700 °C 이상에서는 중량감소가 일어나지 않았으며 전체 중량감소는 16.5%였다. 열처리되지 않은 주석산은 비정질이나 600 °C에서 열처리에서 균일침전법 주석산은 완전한 결정화가 이루어지지 않았으나 침전법 주석산의 경우는 600 °C에서 완전한 결정화가 되었다. 같은 조건의 열처리에서 균일침전법에

의한 SnO₂의 결정입경이 침전법에 의한 SnO₂보다 상대적으로 작았다. SnCl₄의 초기농도가 높은 경우에는 상대적으로 결정성이 높고 입경이 큰 SnO₂를 열처리 후에 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P. T. Wierzchowski and L. W. Zatorski, *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 1 (2003).
2. Y. Shimizu and M. Egashira, *MRS Bull.*, **24**, 18 (1999).
3. J. F. Wang, Y. J. Wang, W. B. Su, H. C. Chen, and W. X. Wang, *Mater. Sci. Eng.*, **B96**, 8 (2002).
4. M. R. C. Santos, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 161 (2001).
5. M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I. Yagi, and K. Murakami, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2099 (2001).
6. G. S. V Coles and G. Williams, *Sens. Actuators*, **3**, 7 (1991).
7. P. T. Moseley and B. C. Tofield, *Mater. Sci. Technol.*, **1**, 505 (1985).
8. S. Hirano, *Bull. Ceram. Soc. Jap.*, **22**, 1052 (1987).
9. D. W. Johnson, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 221 (1981).
10. G. Zhang and M. Liu, *J. Mater. Sci.*, **34**, 3213 (1999).
11. J. H. Lee and S. J. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 777 (1993).
12. K. C. Song and J. H. Kim, *J. Collid Interf. Sci.*, **212**, 193 (1999).
13. M. Bhagwat, P. Shah, and V. Ramaswamy, *Mater. Lett.*, **57**, 1604 (2003).
14. N. S. Baik, G. Sakai, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2983 (2000).
15. P. L. Iin, A. D. Pelton, and C. W. Bale, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 221 (1981).
16. K. C. Song, J. H. Kim, and J. S. Sung, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **35**, 457 (1997).
17. K. C. Song and Y. Kang, *Mater. Lett.*, **42**, 283 (2000).
18. Ö. Acabas, E. Suvaci, and A. Dogan, *Ceram. Int.*, **33**, 537 (2007).
19. H. K. Varma, K. G. K. Warriar, and A. D. Damodaran, *Ceram. Int.*, **16**, 73 (1990).