

나노 주석산화물 복합재 합성과 개량화

Synthesis and Modification of nanophase Tin Oxide Composites

고려대학교 재료·금속공학부 이주희*, 허무영
과학기술연구원 나노재료센터 안재평

1. 서론

표면성질이 중요시되는 가스센서용 재료는 표면이 깨끗한 분말의 합성이 필수적이며, 비 표면적 향상을 위해서는 구형의 무응집 나노상 분말의 합성이 필요하다. 그러므로 나노상 분말을 합성하는 여러 방법중 IGC법은 표면의 오염이 적고 공정변수의 제어가 용이한 장점이 있어 가스센서용 분말 합성법으로 가장 적합한 방법이라고 할 수 있다. 나아가서는 많은 분야에 나노분말을 이용할 수 있도록 입자의 크기, 모양, 상을 조절할 수 있는 기술을 확보해야 한다. 본 연구에서는 IGC법으로 나노상 주석 및 주석산화물을 합성하고, 다양한 열처리를 도입하여 가스센서용 나노 주석산화물 복합재 합성과 개량화에 따른 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 가스응축법(IGC)의 공정변수를 제어하여 분말의 크기와 형태에 대한 최적화 공정을 조사하였으며, 합성된 나노분말의 열처리를 통해 새로운 나노분말 복합체를 합성하였다. 나노분말합성은 챔버를 1×10^{-6} torr까지 진공을 뿜은후 챔버내에 0.1~10 torr의 범위 안에서 He를 주입하고 SnO₂(rutile)상을 만들기 위해 O₂량을 50, 100, 200 sccm으로 변화시켰다. Boat위에 준비된 원시료를 저항가열로 승발시키고, 대류가스를 이용하여 금속증기를 냉각실에서 입자화 하였다. 센서용 나노복합체분말을 합성을 위해 앰플에 Sm조각을 넣고 1×10^{-2} torr 진공 후 Ar을 주입한 앰플을 제작하였다. 합성된 분말은 온도변화(500°C~900°C, 5°C/min)와 시간변화(750°C 1초, 5min, 20min, 180min유지)에 따라 열처리를 실시하였다. 합성된 분말의 특성조사를 위해 XRD, TEM, HRTEM, EELS등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 챔버내 분위기 제어에 따른 나노분말의 크기 및 상변화

O₂의 양을 100 sccm 고정하고 He의 투입량을 0.1~10 torr 까지 변화시켰을 때, chamber 내에 He 투입량을 증가함에 따라 분말의 사이즈가 5 nm에서 20 nm로 증가하였다. 그러나 He 투입량을 0.1 torr 투입시 분말의 형상이 완전한 구형을 이루지 않고, 뭉쳐져 있는 형상이 관찰되며, 이때는 amorphous 상이 관찰되었다. He 투입량이 1 torr의 경우, size는 7~10nm SnO₂(T), SnO(T)상 관찰되었다. He이 5 torr 이상의 경우 size가 증가하였다. 따라서 He 투입량이 1 torr가 최적조건으로 판명되었다. He을 1 torr 고정하고 chamber 내 O₂의 투입량을 50~200 sccm까지 변화시켰을 때의 결과는 챔버내에 O₂의 투입량을 증가시킴에 따라 분말의 크기가 10~20 nm로 증가하였다. O₂의 투입량이 50 sccm일 때 Sn(T) peak가 관찰되며 형상이 구형이 아니었다. O₂ 투입량이 200 sccm일 경우 100 sccm에 비해 두배 정도로 분말의 크기가 증가하였다.

결론적으로 O₂의 투입량이 증가할수록 크기가 증가하였다. 산소투입량이 50 sccm의 경우 분말의 크기는 작으나 Sn(T)의 peak이 발생되며, 형상 또한 구형이 아니었다. 산소의 투입량이 100 sccm의 경우 7~10nm이하의 크기를 유지하며 구형의 SnO₂ SnO상을 형성하므로 최적조건으로 판단됨.

3 2 열처리 온도 및 분위기 제어에 따른 나노복합체 분말합성

나노분말의 열처리 시 문제점인 온도상승에 의한 사이즈 변화는 관찰되지 않았다. 10nm이하의 as-state은 800℃이상의 온도에서 열처리하여도 사이즈가 10nm이하로 유지됨을 관찰할 수 있다. He분위기 합성한 시료에서는 Sn을 SnO₂로 상변화 시키기 위해 열처리를 실시하면 2배정도의 사이즈 증가를 하였으나, 본 실험(O₂ 분위기 합성)에서는 높은 온도에서의 열처리에서도 사이즈의 증가는 관찰되지 않아 열처리 시 사이즈 제어를 할 수 있음을 보였다. 열처리 시 사이즈 제어는 센서 재료로 사용되는 분말의 원재료 합성에 아주 중요한 역할을 차지한다. 센서 제작시 600℃ 정도의 열처리를 실시하므로 이 온도에서의 사이즈 증가는 나노분말 센서의 장점을 감소하기 때문이다.

O₂ 분위기에서 합성한 나노분말을 이용하여 열처리 온도에 따른 상변화를 관찰 하였다. SnO(rutile)+SnO₂(rutile) 상의 분말을 이용하여 600, 700, 800, 900℃에서 열처리를 실시 한 결과 초기에 존재하는 SnO상이 Sn과 O₂으로 분리하여 다시 SnO₂를 형성한다는 것을 관찰 할 수 있다. SnO의 상분리는 650℃이상에서 초기 관찰되며, 900℃에서 완전한 상분리와 Sn과 O₂의 결합에 의한 SnO₂(rutile) 상의 합성을 관찰 할 수 있다. 또한 750℃에서 3시간 유지후의 분말에서도 900℃에서 관찰된 현상들을 관찰 할 수 있다. 이러한 결과는 센서로서 사용되는 주석 나노분말에서 Sn이 어떠한 역할을 하는지 연구해 볼 가치성을 갖는 것이다.

4. 결론

공정변수(불활성기체의 압력, 기류속도, 산소의 투입량)의 조절을 통해 가스센서용 SnO(rutile)+SnO₂(rutile) 나노분말 합성의 최적화를 하였다. 합성된 분말의 열처리를 통해 새로운 나노복합체(Sn+SnO₂(rutile))를 합성하였다.