

## Hydrazine법에 의한 SnO, SnO<sub>2</sub> 미분말의 합성

김강민 · 김기원 · 조평석 · 이종훈<sup>†</sup>

### Preparation of SnO and SnO<sub>2</sub> fine powder by hydrazine method

Kang-Min Kim, Ki-Won Kim, Pyeong-Seok Cho, and Jong-Heun Lee<sup>†</sup>

#### Abstract

Nanocrystalline SnO and SnO<sub>2</sub> powder have been prepared by hydrazine method. Sn-Hydrazine complex was formed by the reduction between aqueous SnCl<sub>2</sub> solution and hydrazine monohydrate. SnO<sub>2</sub> nano powder was prepared by the decomposition of Sn-Hydrazine complex at 450 °C. When NaOH was added to Sn-hydrazine complex, SnO powder with nano-sheet morphology could be prepared. This can be attributed to the role of OH<sup>-</sup> ion as a reducing agent.

**Key Words :** Hydrazine method, SnO<sub>2</sub>, Reduction in solution

#### 1. 서 론

현재 반도체형 가스센서에 요구하는 점은 더 높은 가스 감도, 선택성, 신뢰성 등이 있다. 그리고 반도체형 가스 센서는 도시가스, LPG, H<sub>2</sub> 등의 인화성가스와 CO, Cl<sub>2</sub> gas 등의 독성가스들을 대상으로 널리 사용되고 있다<sup>[1-3]</sup>. 이러한 가스센서물질로 SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 환원성 가스 감응 물질 등이 이용되고 있다. 그 중 대표적인 센서물질인 SnO<sub>2</sub>는 n형 반도체로서 Seiyama등 의해 소개된 이후<sup>[4]</sup>, 가스감응 물질로서 연구가 진행되고 있으며, SnO<sub>2</sub>는 리튬이온 배터리의 전극물질, 태양전지의 광전도 코팅물질 등으로 활용범위가 확대되고 있다. 또한 SnO도 코팅물질, 리튬전지의 양극 물질로 연구가 이루어지고 있다<sup>[6]</sup>.

지금까지 SnO<sub>2</sub> 미분말은 수산화 또는 Oxalate 열분해법<sup>[7]</sup>으로 주로 제조되어 왔으며, CVD<sup>[8]</sup>등의 기상합성방법으로 박막 또는 미분말을 합성하고 있다. 이러한 합성방법들은 표면적당 부피의 비가 작은 나노크기의 미분말을 제조하여 가스감응도 증가는 물론 여러 가지로 그 특성이 활용되는 것을 목적으로 하고 있다.

Hydrazine법은 용액 중에서 환원 반응을 일으켜 금속 또는 금속산화물 미분말을 합성하는 용액환원법이

다<sup>[9]</sup>. 환원제의 양과 종류변화에 의해 환원 정도를 조절할 수 있고, 금속염-hydrazine 착염 형성 및 분해반응을 통해 크기가 균일한 미분말을 경제적인 비용으로 제조할 수 있는 장점이 있다<sup>[10]</sup>. 본 연구에서는 Hydrazine법을 이용하여 센서 재료로 이용되고 있는 SnO 및 SnO<sub>2</sub> 미분말을 합성하였으며, 합성된 SnO<sub>2</sub>의 CO 감응성을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 감지 물질 제조

SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O를 증류수에 녹여 1 M SnCl<sub>2</sub> 용액을 만들었다. 상온에서 1 M SnCl<sub>2</sub> 용액을 교반하면서 1 M hydrazine monohydrate 용액을 서서히 가하였다. 침전이 생긴 후에 상온에서 12시간 유지시킨 다음 증류수로 5번 이상 세척한 후, 건조시켰다. 건조된 침전은 450 °C에서 3시간 열처리하여 SnO<sub>2</sub> 분말을 합성하였다. SnO 미분말을 제조하기 위해서 1.84 M SnCl<sub>2</sub> 용액에 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O를 급격히 가하여 Ni hydrazine complex를 형성시킨 후, 상온까지 냉각 시킨 다음, NaOH(80% solution)을 급격히 가하였다. 합성된 분말을 증류수로 5번 이상 세척한 다음 상온에서 건조시켜 SnO 분말을 합성하였다. 이들의 비율은 1:4:4(SnCl<sub>2</sub> : hydrazine : NaOH)이며, 합성된 분말들은 XRD, SEM분석을 통하여 SnO<sub>2</sub>와 SnO의 단일상과 morphology를 확인하였다(그림 1).

고려대학교 재료공학과(Department of Materials Science & Engineering, Korea University)

<sup>†</sup>Corresponding author: jongheun@korea.ac.kr

(Received : January 10, 2005, Accepted : February 16, 2005)

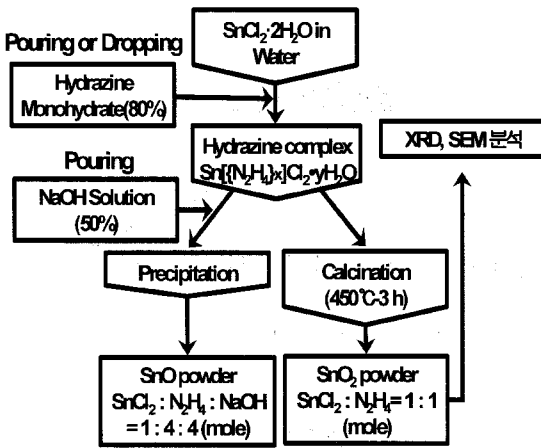


그림 1. SnO, SnO<sub>2</sub> 미분말 제조 과정  
Fig. 1. The process sequence for SnO, SnO<sub>2</sub> powder.

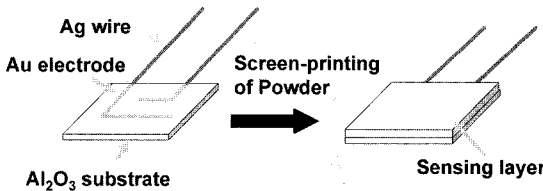


그림 2. Sensor 소자 제조  
Fig. 2. The characteristic of a sensor.

2.2. Sensor 소자 제조

알루미늄 기판위에 형성된 Au electrode를 Ag wire와 연결시켰다. 그리고 알루미늄 기판위에 SnO<sub>2</sub> 분말을 증류수와 함께 슬러리형태로 만들어 후막을 형성하였다. 후막이 형성된 기판을 하루 동안 상온에서 건조시켰다(그림 2).

2.3. Sensor 소자의 가스 감응 특성 측정

그림 2에서 Sensor 소자의 Ag wire와 Au wire를 연결시킨 후 quartz tube 벽과 접촉하지 않게 놓는다. 소자를 공기분위기속에서 700 °C에서 1시간 열처리한 후 상온까지 냉각시킨다. 다시 Furnace의 온도를 350 °C와 400 °C로 유지시킨다. 소자의 Ag wire와 연결된 Au wire를 멀티미터와 컴퓨터에 연결시켜 50 ppm CO 가스와 공기를 바꾸어 가며 센서 저항의 변화를 측정하였다(그림 3).

3. 결과 및 고찰

SnCl<sub>2</sub> solution에 hydrazine monohydrate를 투입 하

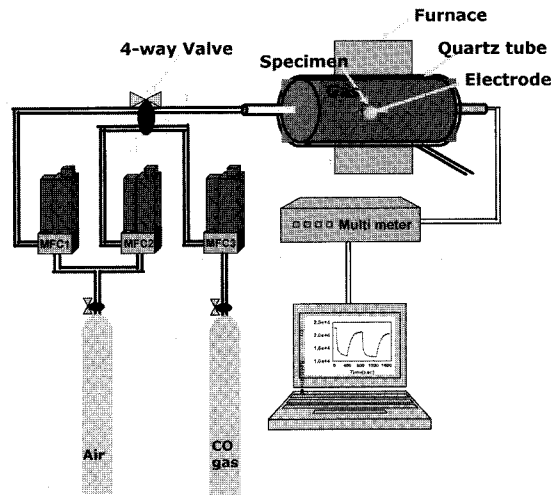


그림 3. 가스 sensitivity 측정 개략도  
Fig. 3. Block diagram to measuring gas sensitivity.

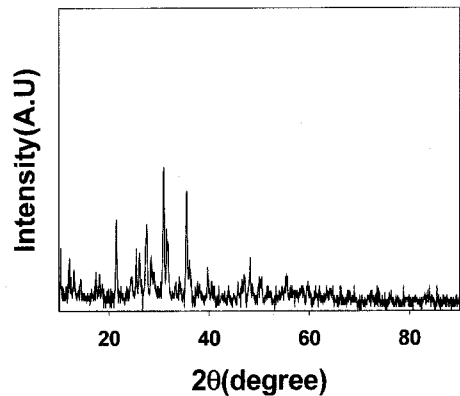


그림 4. Sn-hydrazine complex XRD data  
Fig. 4. XRD data of Sn-hydrazine complex.

였을 때 발생한 침전을 XRD 분석하였다(그림 4). 침전물은 결정질이면서도 SnO<sub>2</sub> 또는 SnO 상이 아닌 Sn- hydrazine 착염을 알 수 있다.

SnO<sub>2</sub>를 얻기 위해 DSC분석을 통하여 Sn- hydrazine 착염이 400 °C 부근에서 열분해 되는 것을 확인하였다(그림 5).

따라서, 침전물을 450 °C에서 열처리 했으며, 그 XRD 분석결과는 일반적인 rutile구조 SnO<sub>2</sub> 미분말에 비해 (211)면이 잘 발달된 분말을 합성할 수 있음을 알 수 있었다(그림 5). 이는 Sn- hydrazine 착염이 고온에서 열분해 되면서 SnO<sub>2</sub>로 산화되는 것으로 판단된다. SEM 분석 결과 구형의 나노 크기의 미분말이 합성되었음을 볼 수 있다(그림 6). BET 분석결과 비표면적이

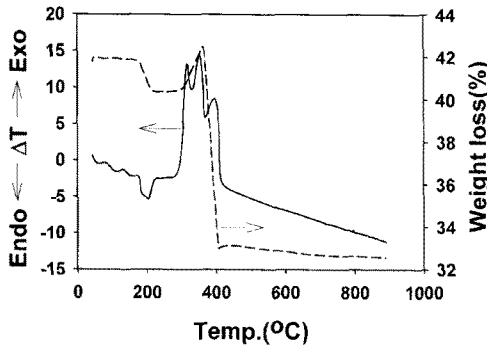


그림 5. Sn-hydrazine complex DSC data  
Fig. 5. DSC data of Sn-hydrazine complex.

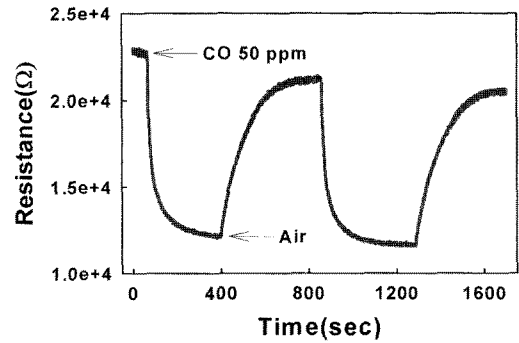


그림 7. 합성된 SnO<sub>2</sub> 분말의 CO gas 감도  
Fig. 7. CO gas sensitivity of synthesised SnO<sub>2</sub> powder.

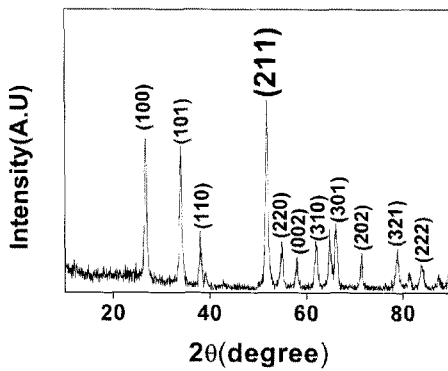


그림 5. 합성된 SnO<sub>2</sub> 분말의 XRD 패턴  
Fig. 5. XRD pattern of SnO<sub>2</sub> powder.

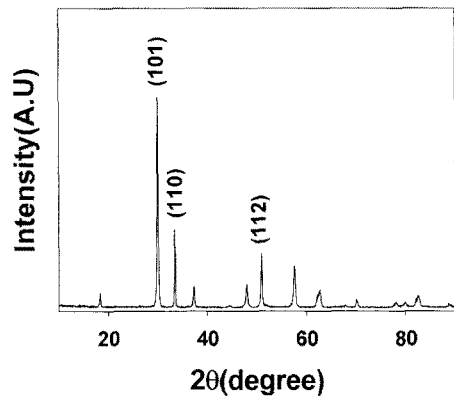


그림 8. 합성된 SnO 분말의 XRD data  
Fig. 8. XRD data of synthesised SnO.

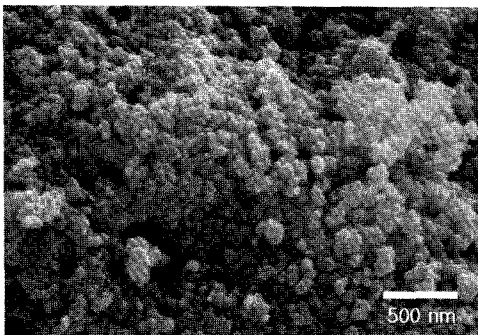


그림 6. 합성된 SnO<sub>2</sub> 분말의 SEM 사진  
Fig. 6. SEM image of SnO<sub>2</sub> powder.

16.5 m<sup>2</sup>/g이며 상용분말(Aldrich)은 8.2 m<sup>2</sup>/g으로 합성된 SnO<sub>2</sub>의 비표면적이 더 크을 알 수 있다. 합성된 SnO<sub>2</sub> 분말과 상용분말(Aldrich)의 CO gas Sensitivity를 측정된 결과 CO gas 50 ppm-400 °C에서 감도가 1.87이고(그림 7), 상용분말(Aldrich)의 경우 1.4이었다.

NaOH를 첨가한 경우에는 두께가 약 100 nm이며 가로, 세로길이가 5 μm인 나노판상 SnO가 합성되었음을 알 수 있다(그림 9). 이는 OH<sup>-</sup> 이온이 Sn염-hydrazine 착염의 분해 및 Sn염의 환원반응을 촉진한 결과로 해석된다. XRD분석 결과, tetragonal의 SnO가 합성되었음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에 있어서는 hydrazine법을 이용하여 금속염 용액이 환원반응에 의해 Sn염-hydrazine 착염으로 형성되었으며 추가적으로 열처리와 염기(NaOH)의 추가로 SnO<sub>2</sub>와 SnO 미분말을 합성하였다.

SnO 미분말 합성의 경우에는 Sn염-hydrazine착염을 열처리를 통하여 hydrazine이 분해되면서 Sn염이 산화되는 것을 XRD 분석결과로 알게 되었으며 나노크기의 미분말이 합성되었음을 알 수 있다. CO gas 50 ppm에

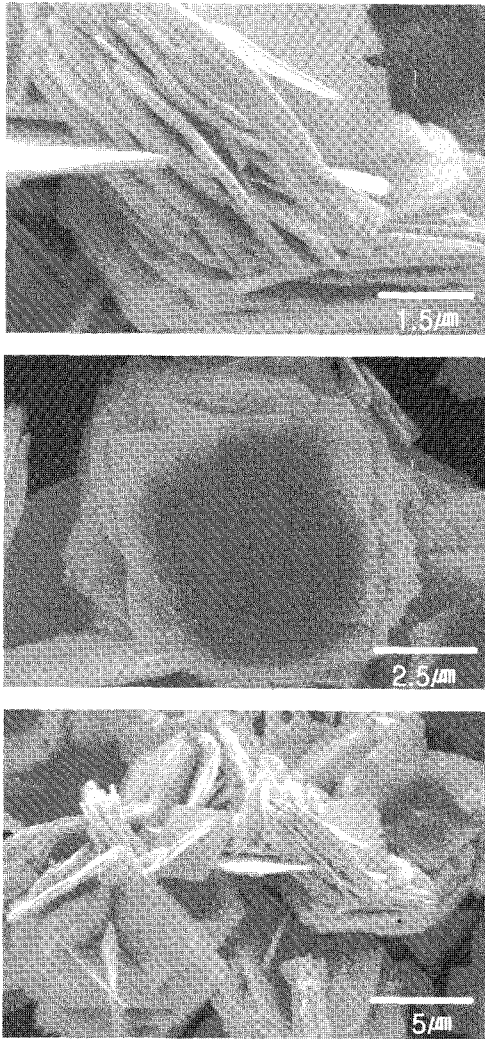


그림 9. 합성된 SnO 분말의 SEM 사진  
Fig. 9. SEM Image of SnO powder.

대한 감응 특성은 촉매를 사용하지 않았음에도 불구하고 비교적 높은 가스 감응 특성을 보였다.

Sn염-hydrazine착염에 NaOH를 가한 경우는 OH<sup>-</sup> 이온이 Sn염-hydrazine착염의 분해 및 Sn염의 환원반응을 촉진시켜 나노 관상의 SnO를 얻을 수 있음을 알게 되었다.

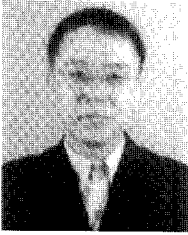
마지막으로 hydrazine법을 이용하여 비교적 쉽고 경제적인 방법으로 나노크기의 산화된 Sn 미분말을 합성할 수 있음을 실험 결과로 알 수 있다.

## 감사의 글

이 논문은 2004도 산업자원부의 핵심연구사업에 의해 지원되었음.

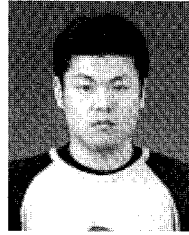
## 참고 문헌

- [1] H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Nimura, and N. Yamazoe, "Selective CO detection by using indium oxide-based semiconductor gas sensor", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, iss. 2, pp. L36-L37, 1996.
- [2] C. V. Gopal Reddy and S. V. Monorama, "Room temperature hydrogen sensor based on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SnO<sub>2</sub>", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, iss. 1, pp. 390-393, 2000.
- [3] T. Miyata and T. Minami, "Stability and sensing mechanism of high sensitivity chlorine gas sensors using transparent conducting oxide thin films", *Thin Solid Films*, vol. 355-356, pp. 35-40, 1999.
- [4] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semi-conductive thin films", *Anal. Chem.*, vol. 34, pp. 1502-1504, 1962.
- [5] J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon, and P. Biensan, "Lithium intercalation in tin oxide", *J. Power Source*, vol. 81-82, pp. 277-281, 1999.
- [6] G. Pang, S. Chen, Y. Kolytyn, A. Zaban, S. Feng, and A. Gedanken, "Controlling the particle size of calcined SnO<sub>2</sub> nanocrystals", *Nano Letter*, vol. 1, iss. 12, pp. 723-726, 2001.
- [7] L. Bruno, C. Pijolat, and R. Lalauze, "Tin dioxide thin film gas sensor prepared by chemical vapour deposition influence of grain size and thickness on the electrical properties", *Sensors and Actuators B*, vol. 18-19, pp. 195-199, 1994.
- [8] V. T. Athavale and C. S. Padmanabha Iyer, "Studied on some metal-hydrazine complexes", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, pp. 1003-1012, 1967.
- [10] K.-H. Kim, Y.-B Lee, S.-G Lee, H.-C Park, and S.-S. Park, "Preparation of fine nickel powders in aqueous solution under under wet chemical process", *Materials Science and Engineering A*, vol. 381, iss. 1-2, 15, pp. 337-342, 2004.
- [11] C. V. Gopal Reddy, W. Cao, O. K. Tan, and W. Zhu, "Preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> by hydrazine methode: application as an alcohol sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 81, pp. 170-176, 2002.



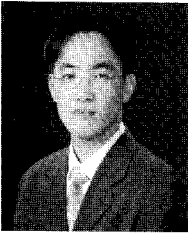
**김 강 민**

- 2004년 강원대학교 재료공학과 졸업 (공학사)
- 2004년 ~ 고려대학교 대학원 재료공학과 석사재학 중



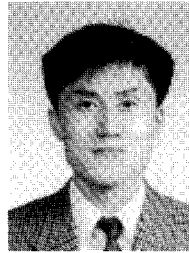
**김 기 원**

- 2004년 고려대학교 재료공학과 졸업 (공학사)
- 2004년 ~ 고려대학교 대학원 재료공학과 석사재학 중



**조 평 석**

- 2004년 고려대학교 재료공학과 졸업 (공학사)
- 2004년 ~ 고려대학교 대학원 재료공학과 석사재학 중



**이 중 훈**

- 1987년 서울대학교 무기재료공학과 졸업 (공학사)
- 1989년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사)
- 1993년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(공학박사)
- 1993 ~ 1999년 삼성종합기술원 선임연구원
- 1999 ~ 2000년 National Institute for Research in Inorganic Materials, Japen, STA
- 2000 ~ 2003년 서울대학교 BK21계약 조교수
- 2003년 ~ 고려대학교 재료공학과 부교수