

## 나노크기 Sn 분말의 산화열처리에 의한 SnO<sub>2</sub>분말의 합성 및 미세조직 특성

오승탁\* · 이성일 · 주연준<sup>a</sup>  
서울산업대학교 신소재공학과, <sup>a</sup>(주) 나마텍

### Synthesis of SnO<sub>2</sub> Powders by Oxidation Heat Treatment of Nano-sized Sn Powders and Their Microstructural Characteristics

Sung-Tag Oh\*, Sung-Il Lee and Yeon-Jun Joo<sup>a</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology,  
Seoul 139-743, Korea

<sup>a</sup>NAMATECH Co., Ltd., Hanyang Business Incubator, Ansan 426-791, Korea

(Received September 18, 2007; Accepted October 1, 2007)

**Abstract** Oxidation behavior and microstructural characteristics of nano-sized Sn powder were studied. DTA-TG analysis showed that the Sn powder exhibited an endothermic peak at 227°C and exothermic peak at 560°C with an increase in weight. Based on the phase diagram consideration of Sn-O system and XRD analysis, it was interpreted that the first peak was for the melting of Sn powder and the second peak resulted from the formation of SnO<sub>2</sub> phase. Microstructural observation revealed that the SnO<sub>2</sub> powder, heated to 1000°C under air atmosphere, consisted of agglomerates with large particle size due to the melting of Sn powder during heat treatment. Finally, fine SnO<sub>2</sub> powders with an average size of 50 nm can be fabricated by controlled heat treatment and ultrasonic milling process.

**Keywords** : Nano-sized Sn Powder, Oxidation heat treatment, SnO<sub>2</sub> Powder, Microstructure

## 1. 서 론

산화주석(SnO<sub>2</sub>) 분말은 투명전극이나 대전방지제의 원료로 사용될 뿐만 아니라 환원성 또는 가연성 가스의 검출을 위한 센서 및 2차 전지 음극소재 등으로 광범위하게 응용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 일반적으로 SnO<sub>2</sub> 분말은 Sn-precursor로부터의 화학적인 합성법<sup>3,4)</sup>, 반응 밀링법<sup>5)</sup> 및 inert gas condensation<sup>6)</sup> 등을 이용하여 제조하고 있다. 그러나 이러한 제조법은 오염물질의 배출, 밀링 과정 중의 불순물 혼입 및 공정의 고비용화로 공업적인 응용에 문제점을 갖고 있다.

이러한 문제점을 극복하고자 최근에는 나노크기의 Sn 분말을 직접 산화시켜 SnO<sub>2</sub> 분말로 제조하는 방

법이 연구되고 있다<sup>7)</sup>. 여기서 나노크기 Sn 분말은 α-Sn과 β-Sn의 상변태<sup>8)</sup> 시 발생하는 부피변화를 이용하여 제조하는 것으로, Sn ingot의 반복적인 저온 상변태에 의해 약 50 nm 크기의 분말을 얻을 수 있는 것으로 보고되었다<sup>9)</sup>. 따라서 저온 상변태법으로 합성한 나노크기 Sn 분말의 산화열처리에 의한 SnO<sub>2</sub> 분말의 제조는 일반적인 화학적 및 물리적 합성법과 비교할 때 공정이 단순하고 친환경적이라는 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 앞선 논문에서도 보고한 바와 같이<sup>7)</sup>, 나노크기 Sn 분말의 산화열처리 시에는 Sn의 용융 및 고온에서의 입자성장 등의 문제 등으로 입자크기 제어에 어려움이 있다. 또한 Sn의 산화거동에 대한 정확한 이해가 부족하여

\*Corresponding Author : [Tel : +82-2-970-6631; E-mail : stoh@snut.ac.kr]

상대적으로 고온 및 장시간의 열처리가 요구되는 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 DTA-TG를 이용한 열분석 및 열처리단계별 미세조직 관찰을 통하여 나노크기 Sn 분말의 산화거동을 정량적으로 해석하고자 하였다. 이를 통하여 요구되는 특성을 만족하는 SnO<sub>2</sub> 분말의 제조를 위한 최적의 온도조건 및 시간 등 열처리 방법과 산화 열처리 후 형성되는 응집체 제거를 위한 밀링 공정을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

저온 상변태법으로 합성한 순도 99.99% 및 평균입도 50 nm를 갖는 Sn 분말(NAMATECH Co., Korea)을 원료로 사용하였다. 열처리에 따른 산화거동을 해석하고자 시차열 및 열중량 분석기(DTA-TG)를 이용하여 약 80 mg의 Sn 분말을 대기 중에서 승온속도 10°C/min로 1000°C까지 가열하며 온도차 및 중량 변화를 측정하였다. 열처리 단계에 따른 특성 변화를 분석하고자 DTA-TG 결과에서 나타나는 각각의 흡열 및 발열피크 온도의 전후에서 분말을 급랭하였다. 급랭한 시편의 미세조직 분석은 X-선 회절(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 행하였다. 산화열처리 조건에 따른 특성을 해석하고자 승온속도를 변화하며 1000°C까지 가열하여 미세조직을 관찰하였고, 응집체 제거를 위하여 산화처리한 Sn분말을 초음파 밀링하였다.

## 3. 결과 및 고찰

나노크기 Sn 분말의 산화거동을 분석하고자 DTA-TG를 이용하여 승온속도 10°C/min으로 대기 중에서 1000°C까지 가열하여 얻은 결과를 그림 1에 나타내었다. DTA결과에서 보여주듯이 227°C에서는 흡열피크가 560°C에서는 발열피크가 관찰된다. 순수한 Sn의 용점이 232°C임을 고려할 때 DTA곡선에서의 흡열피크는 Sn 분말의 용융에 기인한 것이며, 약간의 용점저하는 Sn 분말의 작은 입자크기(50 nm) 때문으로 해석된다. 한편, TG 결과에서 보여주듯이 약 300°C부터 시편의 무게가 증가하기 시작하여 550°C 이후로는 급격한 증가가 일어남을 알 수 있다. 따라서 이러한 무게변화를 고려할 때 560°C에서 관찰되

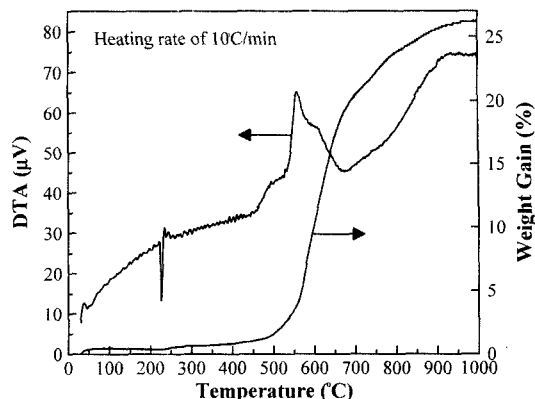


Fig. 1. DTA-TG curve of the Sn powder, scanned at a heating rate of 10°C/min in air atmosphere.

는 발열피크의 경우는 Sn 분말의 산화에 기인한 것으로 해석된다. 최종적으로 1000°C에서의 무게 증가는 26.4%로 측정되며, 이는 Sn 분말이 SnO<sub>2</sub>로 산화될 경우의 이론적 무게 증가량인 27%과 거의 동일하다. 그러나 Sn은 SnO<sub>2</sub>뿐만 아니라 SnO 및 Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 산화물이 존재하는 것으로 보고된바<sup>10)</sup>, 가열 중의 정확한 산화거동을 해석하고자 각 온도 별로 상 분석을 실시하였다.

그림 2는 순수한 Sn 분말 및 DTA-TG분석에서 나타나는 흡열과 발열피크 후의 온도에서 급랭한 분말에 대한 XRD 분석결과이다. 순수한 Sn 분말의 경우 α상과 β상이 혼합되어 있으며, 이는 저온에서의 반복 상변태 방법으로 제조하는 합성공정에 기인한다. Sn 용점온도 보다 높은 240°C에서 급랭한 시편은 α-Sn 상이 존재하지 않고 β-Sn 및 SnO상으로만 이루어져 있음을 알 수 있다. α상은 저온 안정상태임으로 가열 시에 β상으로 변태된 것으로 판단되며, Sn 용점이상에서 약 270°C까지는 액상 Sn과 함께 고상의 SnO이 공존한다는 Moh<sup>11)</sup>의 연구결과를 참고하여 SnO가 형성되는 본 실험결과를 설명할 수 있다. 흡열피크 이후의 온도인 670°C에서는 일부 β-Sn 상이 존재하나 대부분이 SnO<sub>2</sub> 상으로 변환되었고 SnO 상은 관찰되지 않았다. 최종적으로 1000°C까지 열처리한 분말의 경우는 다른 중간상 없이 모두 SnO<sub>2</sub> 상으로 변환되었음을 알 수 있다.

열처리 온도에 따른 분말의 미세조직 변화를 분석하기 위하여 240°C 및 670°C에서 급랭한 분말에 대한 TEM 관찰을 실시하여 그림 3(a) 및 (b)에 각각

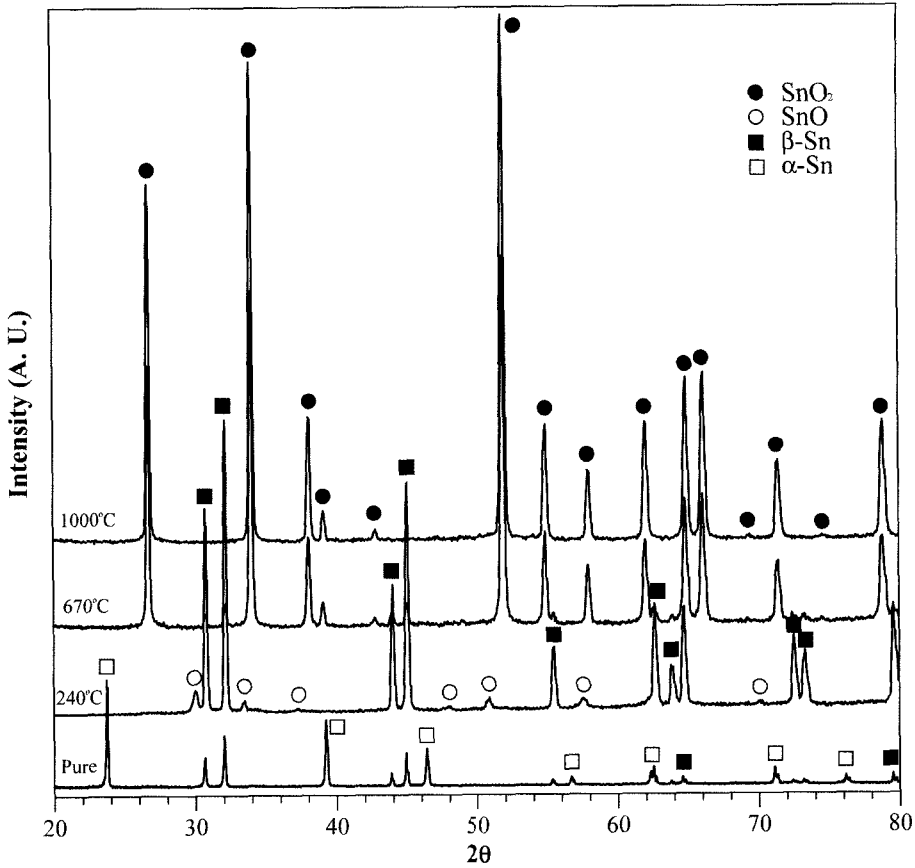


Fig. 2. XRD profiles of the powder at different temperatures of heat treatment.

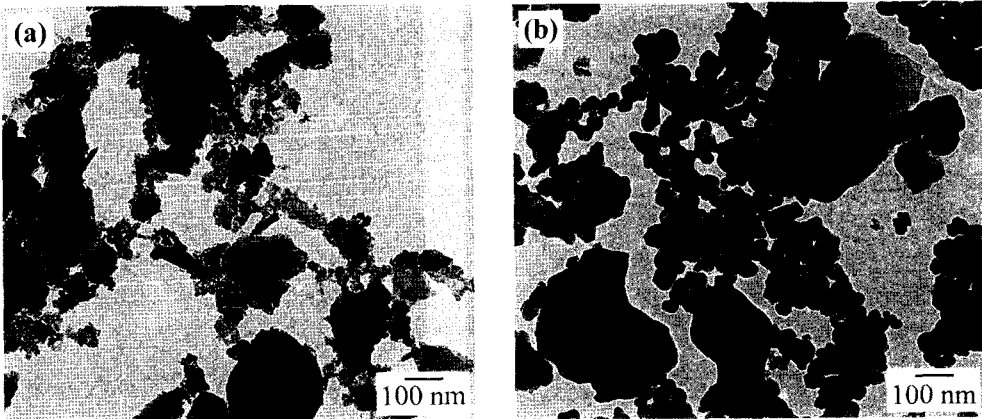


Fig. 3. TEM images of the Sn powder, heat-treated without holding time in air atmosphere at (a) 240°C and (b) 670°C.

나타내었다. 240°C에서 열처리한 분말의 경우 나노크기의 분말과 함께 구형으로 조대화된 입자들이 관찰되었다. 열처리 조건이 Sn의 용융온도 이상인 것과 또한 그림 2의 XRD 결과를 고려할 때 이러한 구형

분말은 SnO로 산화되지 않고 남아있던 일부 Sn 액상이 합쳐져서 형성된 것으로 판단된다. 그림 3(b)에 나타난 것처럼 670°C에서 열처리한 경우는 240°C의 경우와 비교하여 뚜렷한 입자성장이 관찰된다. 따라

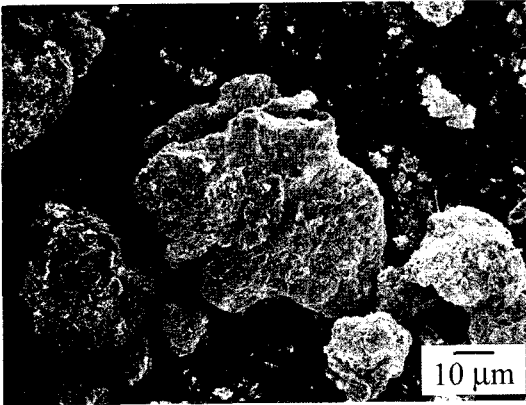


Fig. 4. SEM micrograph for the Sn powder, heat-treated at 1000°C without holding time in air atmosphere.

서 열처리온도가 높아질수록 입자의 크기증가가 예상되며, 열처리 온도가 1000°C인 경우는 그림 4에 나타난 SEM 미세조직 사진과 같이 입자가 크게 성장하여 조대화된 응집체로 형성됨을 알 수 있다. 따라서 열처리 온도에 따른 반응상 및 미세조직 분석 결과는 Sn으로부터 SnO<sub>2</sub> 분말로의 합성이 가능하나 입도제어에는 어려움이 있음을 나타낸다.

산화열처리 중의 입자성장은 주로 Sn의 용융에 따른 액상의 존재에 기인한다. 따라서 산화 처리한 SnO<sub>2</sub> 분말의 입도제어를 위해서는 열처리 중 Sn 액상의 존재를 가능한 억제시켜야 한다. 순수한 Sn 금속 보다는 Sn 산화물의 용융온도가 높음을 고려하면, 저온부위에서 즉 Sn의 용융이 일어나기 전의 온도에서 적절한 열처리 등을 통하여 Sn산화물을 미리 형성시켜 액상 Sn로 인한 급격한 입자성장을 억제할 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 미세조직 제어의

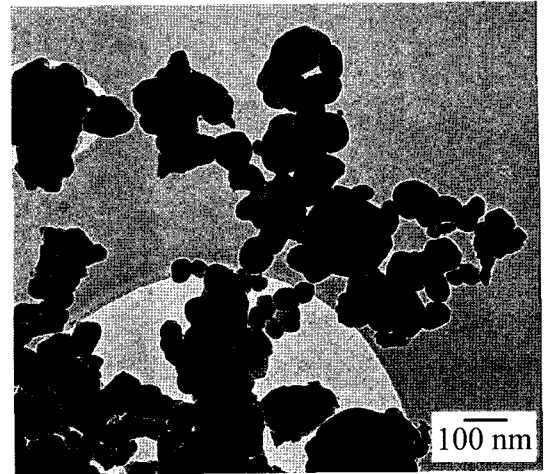


Fig. 6. TEM microstructure of the SnO<sub>2</sub> powder with controlled heating and ultrasonic milling process.

관점에서 다단계 열처리 공정을 적용한 실험을 행하였다.

그림 5는 Sn의 용융온도 근처까지는 3°C/min의 낮은 승온속도를 적용하여 가열하고 이후로는 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 가열하여 관찰한 Sn분말의 SEM미세조직 사진이다. XRD 분석결과 열처리한 Sn 분말은 모두 SnO<sub>2</sub>상으로 변환되었음을 확인하였다. 그림 5(a)와 같이 분말은 응집체를 형성하고 있지만 다단계 열처리를 적용하지 않은 그림 4의 미세조직과는 다른 특성을 나타낸다. 이러한 차이는 확대한 조직사진(그림 5b)에서 명확히 관찰할 수 있는바, 대부분의 입자들이 약 100 nm 이하의 작은 크기를 가지며 응집체를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 액상 Sn의 형성이전 온도에서 승온속도

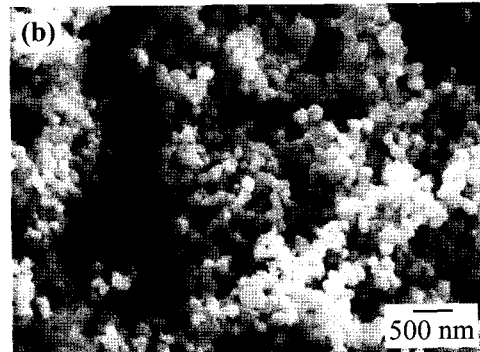
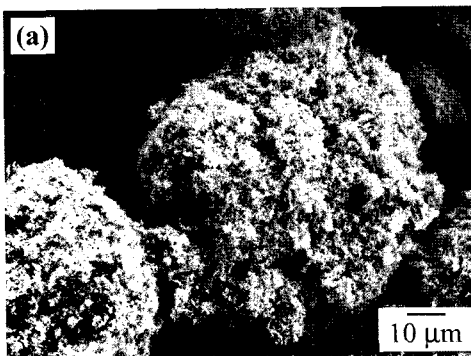


Fig. 5. Typical microstructure of the Sn powder, heated to 1000°C in air atmosphere by using controlled heating process.

조절을 통한 산화물 형성으로 입도제어가 가능함을 나타내나, 한편으로 응집체 제거를 위해서 후속공정이 요구됨을 보여준다.

그림 6은 다단계 열처리 공정으로 합성한 SnO<sub>2</sub>분말의 응집체를 제거하기 위하여 후속공정으로 100 시간 동안 초음파 밀링한 시편의 TEM 미세조직 사진이다. 일부 100 nm 크기의 분말도 관찰되나 대부분이 평균크기 50 nm를 갖는 SnO<sub>2</sub> 분말들이 커다란 응집체의 형성 없이 존재함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 적용한 승온속도 제어를 통한 다단계 열처리 및 후속 밀링 공정은 요구되는 미세조직 특성을 갖는 SnO<sub>2</sub>분말의 제조에 적합한 방법임을 나타낸다.

#### 4. 결 론

나노크기 Sn 분말의 산화거동을 열분석 및 열처리 단계별 미세조직 관찰을 통하여 해석하였다. DTA-TG 분석 결과 227°C에서는 흡열피크가 560°C에서는 발열피크 및 급격한 무게증가가 관찰되었으며, 이는 각각 Sn의 용융 및 산화반응에 기인한 것으로 분석되었다. XRD분석 및 평형상태도 비교를 통하여 흡열피크 이후의 분말은 액상 Sn 및 고상 SnO 상으로 존재하며, 발열피크 이후에는 대부분이 SnO<sub>2</sub>상으로 변환됨을 확인하였다. 산화 열처리한 분말은 구형으로 조대화된 미세조직 특성을 나타내었으며 이는 공정 중 일부 존재하는 액상 Sn의 영향 때문으로 해석하였다. 산화 처리한 SnO<sub>2</sub> 분말의 입도제어를 위해서 Sn 액상의 존재를 가능한 억제하는 다단계 열

처리 공정과 산화분말의 초음파 밀링공정을 적용하여 약 50 nm 크기를 갖는 SnO<sub>2</sub>분말을 제조할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2007년도 산업자원부 지원의 부품·소재전문기업기술지원사업에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. M. Batzill and U. Diebold: Prog. Surf. Sci., **79** (2005) 47.
2. J.-P. Ahn, S.-H. Kim, J.-K. Park and M.-Y. Huh: J. Korean Powder Metall. Inst., **8** (2001) 98 (Korean).
3. M. Epifani, J. Arbiol, R. Diaz, M. J. Peralvarez, P. Siciliano and J. R. Morante: Chem. Mater., **17** (2005) 6468.
4. J. R. Zhang and L. Gao: J. Solid State Chem., **177** (2004) 1425.
5. F. Legendre, S. Poissonnet and P. Bonnaillie: J. Alloys Comp., **434-435** (2007) 400.
6. K.-M. Lee, W.-N. Juhng, S.-S. Yang and K. Niihara: J. Korean Powder Metall. Inst., **9** (2002) 32 (Korean).
7. K.-J. Lee, Y.-J. Joo, Y.-D. So, N.-H. Kim, J.-S. Lee and Y.-H. Choa: J. Korean Powder Metall. Inst., **13** (2006) 46 (Korean).
8. E. S. Hedges and J. Y. Higgs: Nature, **169** (1952) 621.
9. 주연준: PCT 국제특허출원, pct/kr02/01691 (2002).
10. S. Cahen, N. David, J. M. Fiorani, A. Maître and M. Vilasi: Thermoch. Acta, **403** (2003) 275.
11. G. H. Moh: Chem. Erde, **33** (1974) 243.