

## A study on the synthesis of tin oxide crystalline by the liquid reduction precipitation method and hydrothermal process

Il-Jeong Park, Geon-Hong Kim, Dae-Weon Kim<sup>†</sup>, Hee-Lack Choi<sup>\*</sup> and Hang-Chul Jung

*Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea*

*\*Department of Materials System Eng., Pukyong University, Busan 48547, Korea*

(Received May 12, 2016)

(Revised May 22, 2016)

(Accepted June 3, 2016)

**Abstract** In this work, tin oxides were obtained by the liquid reduction precipitation method and hydrothermal process using  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , and  $\text{NaOH}$ . Tin oxide crystals having different sizes and morphologies could be achieved. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). Depending on the molar ratio of the raw materials, tin oxide crystalline with the spherical and rectangular plate-like shape could be obtained, the crystal phase was  $\text{SnO}$  and  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ . And the obtained  $\text{SnO}$  crystals by a hydrothermal reaction showed various shapes, such as, spherical, plate-like and flower-like architectures depending on the temperature conditions.

**Key words** Tin oxide, Crystalline, Liquid reduction precipitation method, Hydrothermal process

## 액상환원침전법 및 수열반응법을 이용한 주석산화물 결정 합성에 관한 연구

박일정, 김건홍, 김대원<sup>†</sup>, 최희락<sup>\*</sup>, 정항철

고등기술연구원, 용인, 17180

\*부경대학교, 부산, 48547

(2016년 5월 12일 접수)

(2016년 5월 22일 심사완료)

(2016년 6월 3일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 염화주석, 하이드라진 그리고 수산화나트륨을 원료로 하여 용액환원침전법과 수열반응법을 이용하여 주석산화물 결정을 제조하여, 주요 실험 변수에 의한 결정상 및 형상을 XRD와 SEM을 이용하여 분석하였다. 원료의 몰 비에 따라 구형 및 판상의 주석산화물 결정을 얻을 수 있었으며, 그 결정상은  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 이었다. 그리고 수열반응법에 의하여 얻어진 결정 모양은 온도 조건에 따라 판상 및 꽃 모양의  $\text{SnO}$  결정이 얻어졌다.

### 1. 서론

주석산화물 결정은 가스센서용 센싱물질, 태양전지 및 광학전자재료의 투명전도전극용 물질 그리고 리튬이온전지의 음극물질 등 다양한 분야에 사용되는 핵심물질로 많은 연구가 진행되고 있다[1, 2]. 특히 가스센서와 관련하여서는 가스 감지반응이 센서용 가스 감응 물질 입자의 표면에서의 반응을 이용하기 때문에 입자의 형상 및 특성에 따라 가스 감응성 및 반응속도와 같은 주요 센서 특성이 달라짐으로 구조에 대한 연구가 진행되고 있다 [3, 4].

최근 가스센서의 설계 시 중요한 인자로서 인식되는 가스 감응물질로서 높은 비표면적을 나노입자와 같은 0차원 구조[5, 6], 나노선, 나노로드, 나노튜브 등과 같은 1차원 구조[7-9] 그리고 나노벨트, 나노시트 등의 2차원 구조 [10, 11]를 가진 물질에 대한 연구가 중점적으로 진행되고 있다. Yu 등[5]은 분무열분해(Spray Pyrolysis Process) 장치를 이용하여 50 nm 이하의 나노급 주석산화물 분말을 제조하였으며, Wang 등[6]은 열수방법(Hydrothermal Method)으로 중공형 마이크로급 구형 분말을 제조한 연구를 보고하였다. Hwang 등[7]은 주석 금속 분말로 가열증착법(Thermal Evaporation Process)을 이용하여 주석산화물 나노선을 합성하여 휘발성 유기화합물(VOC, Volatile Organic Compound) 센서 특성을 살펴보았으며,

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: mdsimul@naver.com

Lee와 Choa[8]는 리튬이차전지 음극으로의 응용을 위하여 전기방사법으로 나노튜브 형태의 산화주석 합성에 대하여 보고하였다. Li 등[10]은 아세톤 센서용으로 전기방사법(Electrospinning Method)으로 중공형 나노튜브 산화주석을 제조하였으며, Park 등[11]은 용액환원법(Liquid Reduction Method)으로 2차원 구조의 나노시트를 제조하여 가스감응특성에 대한 보고를 하였다.

본 연구에서는 액상환원침전법 및 수열반응법을 이용하여 주석산화물 결정을 합성하였다. 여기서 제시한 방법은 기존 방법과는 달리 낮은 온도에서 다양한 형태의 주석산화물 결정을 제조하였으며, 반응공정에서 주요한 인자인 주석염 농도와 환원제 및 알칼리의 첨가량에 따라 얻어지는 주석산화물의 결정 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

산화주석 결정 분말은 출발물질 원료로 염화주석 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ , SIGMA-ALDRICH), 히드라진 ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\geq 80\%$ , DAEJUNG), 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ ,  $\geq 97\%$ , DAEJUNG)을 사용하여 용액환원침전법 및 수열반응법을 이용하여 제조하였다. 세부적 실험 공정도는 Fig. 1 과 Fig. 2에 나타내었다.

전체적인 실험은  $[\text{SnCl}_2] = 1 \text{ mol}$ 을 기준으로 하여 실험계획법에 의해 도출된 조건으로 산화주석을 합성하였다. 우선 용액환원침전법에서는 1 M  $\text{SnCl}_2$  수용액 100 ml에 1~4 M 히드라진을 급격히 첨가하여 염화주석-하

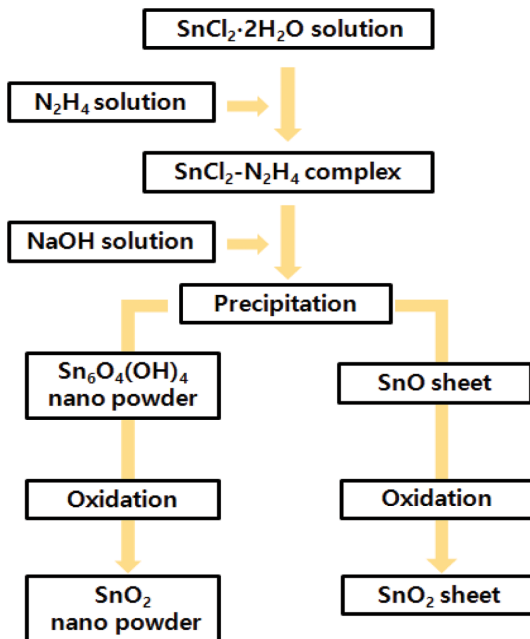


Fig. 1. Experimental process of solution reduction precipitation method.

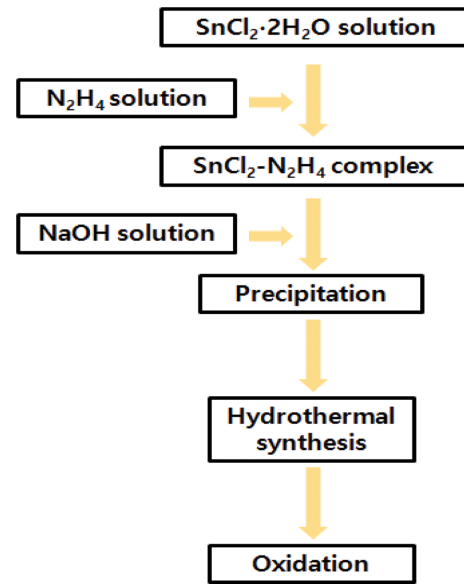


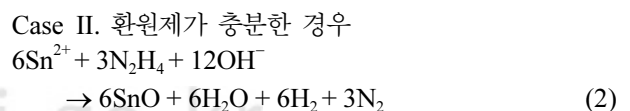
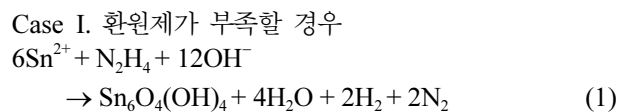
Fig. 2. Experimental process of hydrothermal synthesis method.

이드라진 착물을 형성시킨 후 1~4 M의 수산화나트륨 용액을 급격히 첨가하여 침전시킨 후 수세와 건조 공정을 거친 후 산화주석의 결정 분말을 얻었다. 또한 수열반응법에서는 마찬가지로 염화주석과 히드라진의 반응을 통해 착물을 얻은 후 수산화나트륨으로 침전시킨 후 소정의 온도와 시간에서 수열반응을 통하여 산화주석의 결정분말을 얻었다.

회수된 산화주석의 결정 분말의 미세구조 및 입자 크기는 전기방사형 주사전자현미경(FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6700F)을 이용하여 분석하였으며, 산화주석의 결정성은 X선 회절장치(XRD, X-ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-6100)을 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서 이용한 액상환원침전법 및 수열반응법에서 사용한 원료인 염화주석, 히드라진, 수산화나트륨의 몰 비에 따른 가능한 반응식은 크게 2가지로 나뉘어 볼 수 있다. 환원제로 사용되는 히드라진의 양에 따라 반응에서 생성되는 주석산화물은 다음과 같다[12].



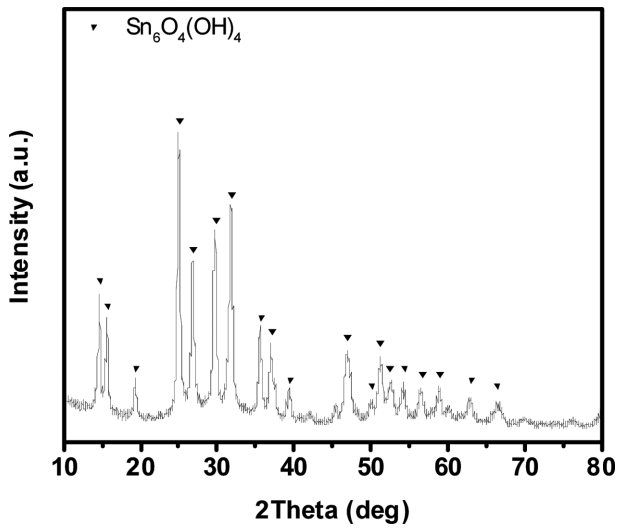


Fig. 3. XRD patterns of prepared powders synthesized under the condition of  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ .

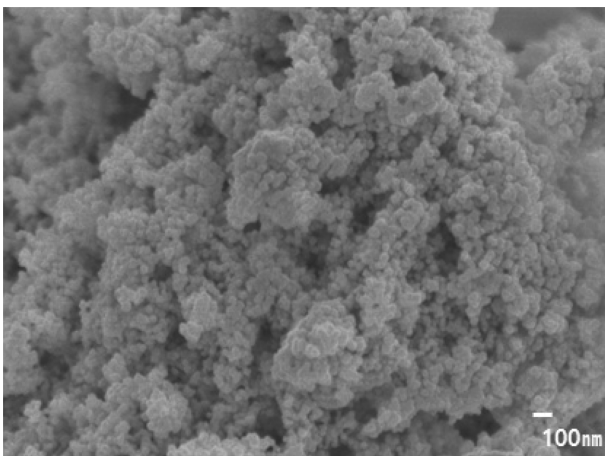


Fig. 4. SEM images of prepared powders synthesized under the condition of  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ .

Fig. 3과 4는  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ 로 하였을 경우에 합성된 침전물의 XRD 및 SEM의 결과를

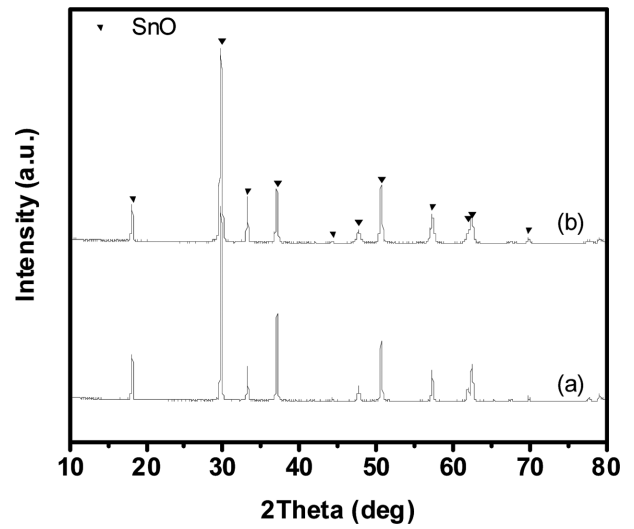


Fig. 5. XRD patterns of prepared powders synthesized under the condition of (a)  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:3:3$  and (b)  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:4:4$ .

나타내었다. 염화주석 수용액에 히드라진을 첨가하여  $\text{SnCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4$  complex를 형성시킨 후, 수산화나트륨을 첨가하면 complex가 분해되면서 히드라진이 환원제로 작용하게 된다[12]. 환원제의 양이 부족한 경우,  $\text{SnCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4$  착염이  $\text{N}_2\text{H}_4$ 에 의한 환원 분해력의 부족으로 SnO 결정상이 생성되지 못하고 반응식(1)과 같이  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 의 결정상이 생성되었으며, 그 형태는 20 nm 이하의 구형 나노입자가 응집되어 있음을 알 수 있었다.

그러나 환원제의 양이 충분한 조건인  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:3:3$  및  $1:4:4$ 의 비율에서는 Fig. 5와 같이 반응식(2)와 같이 SnO가 생성됨을 알 수 있었다. 또한, 생성된 SnO의 모양을 살펴보면, Fig. 6과 같이 구형이 아닌  $10\ \mu\text{m}$  이하의 크기를 갖는 판상형 결정이 생성됨을 알 수 있었다. SnO 결정은 (001), (110)면에서 가장 낮은 표면에너지를 갖기 때문에 판상의 형태를 유지하며 성장하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 결과는 충

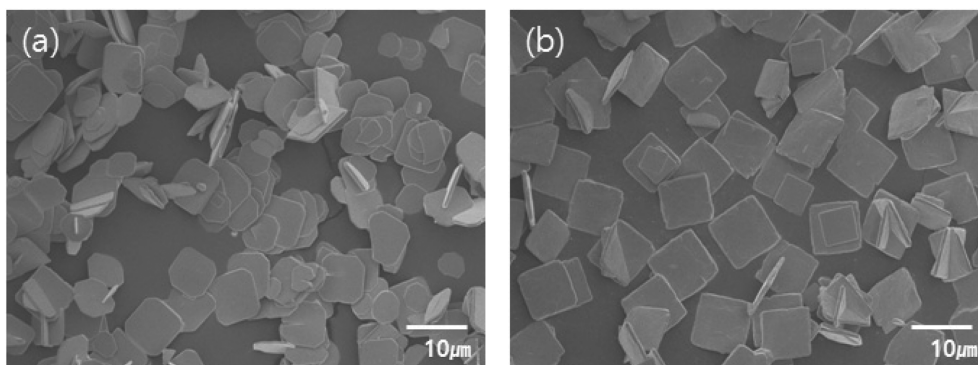


Fig. 6. SEM images of prepared powders synthesized under the condition of (a)  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:3:3$  and (b)  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:4:4$ .

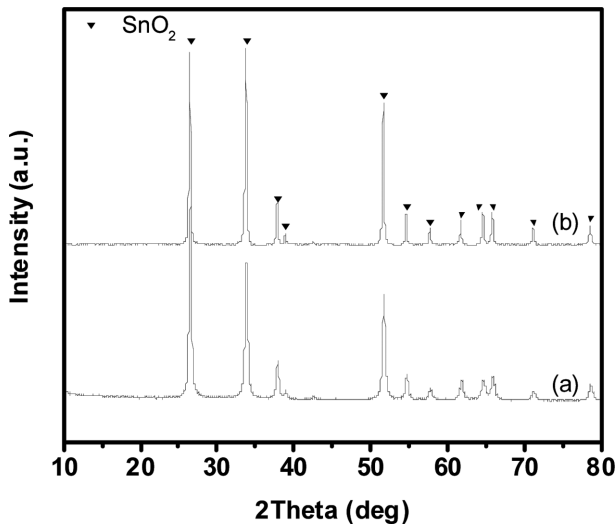


Fig. 7. XRD patterns of prepared powders synthesized under the condition of 600°C for 1 hr; (a)  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ , (b)  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:3:3$ .

분한 양의 환원제의 공급으로 인해  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 가 용해-재석출에 의한 환원반응을 통해 판상의 SnO 입자를 만들고 성장하는 것으로 사료된다[11-14].

Fig. 7은  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$  및  $1:3:3$ 의 조건에서 합성된 침전물을 공기 중에서 600°C, 1 hr 동안 열처리를 통하여 얻어진 XRD 결과이며, 두 경우 모두 SnO<sub>2</sub> 결정상으로 변화하였음을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 8과 같이  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ 의 조건에서 얻어진 침전물의 열처리 결과 및  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:3:3$ 의 조건에서 얻어진 침전물의 열처리 결과의 SEM 사진을 보면, 침전물의 형태를 유지하면서 SnO<sub>2</sub> 결정상으로 존재함을 알 수 있었다. 즉  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ 의 조건에서는 약 20~30 nm 크기를 갖는 구형입자가 응집되어 존재하였으며,  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:3:3$ 의 경우에는 약 5 μm 크기와 약 400 nm 두께의 판상 형태로 존재하였다.

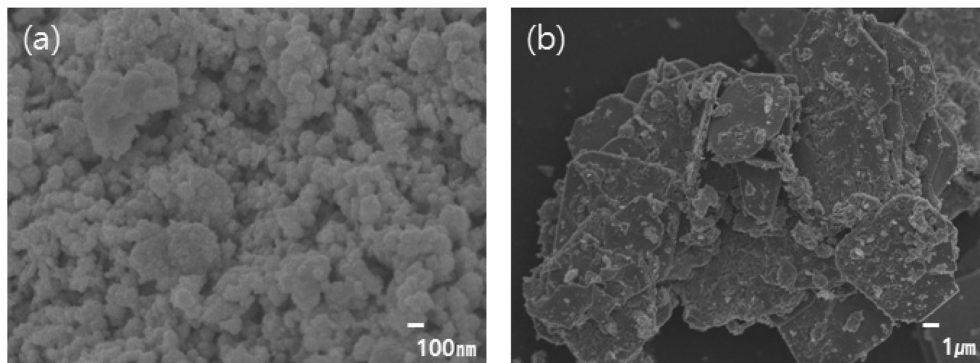


Fig. 8. SEM images of prepared powders synthesized under the condition of 600°C for 1 hr; (a)  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ , (b)  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:3:3$ .

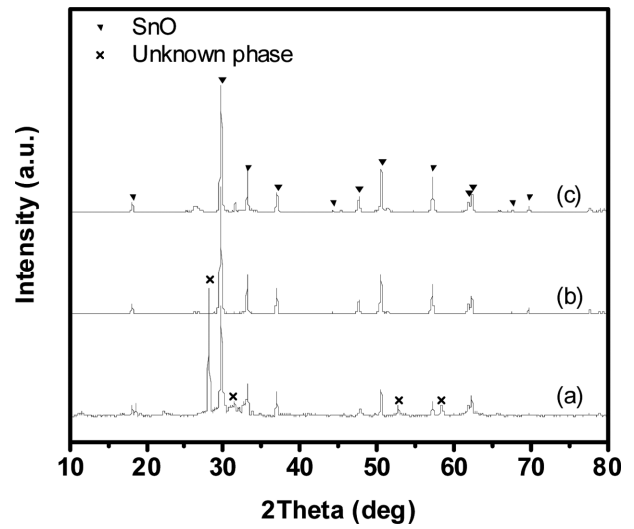


Fig. 9. XRD patterns of powders obtained by hydrothermal reactions; (a) 100°C, (b) 150°C, and (c) 170°C at  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ .

산화주석의 형상제어를 위하여 본 연구에서는 액상환원법으로 얻어진 침전물에 대하여 수열합성을 실시하였다. 같은 조건의 비교를 위하여 수열반응에 이용한 침전물은 액상환원법으로 실시하였던 사용 원료의 몰 비와 같은 비율로 실시하였다.  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$  및  $1:4:4$  조건의 침전물을 100°C(1.2 bar), 150°C(5.0 bar) 그리고 170°C(7.5 bar)에서 1시간 동안 처리하였다.

Fig. 9와 Fig. 10에 각 수열 온도조건에서 합성한 XRD 결과를 나타내었으며, Fig. 11과 Fig. 12에 얻어진 결정의 SEM 결과를 나타내었다. XRD 결과에 보면,  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ 의 조건에서는 액상환원법에서 얻은 결과와는 달리  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 의 결정상은 나타나지 않았으며, 100°C의 수열 온도조건에서 SnO와 unknown peak가 존재하는 결과를 보였다. 수열합성 온도가 증가하여 150°C 이상일 경우 순수한 SnO의 결정상이 얻어졌다. 이는 수열합성법에서는 반응계가 closed system으

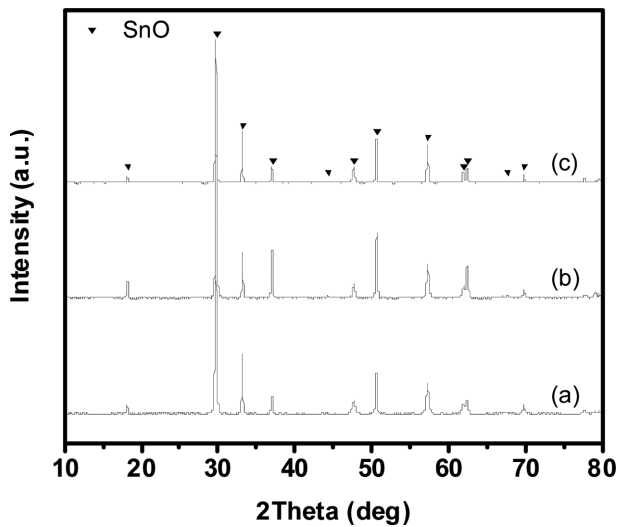


Fig. 10. XRD patterns of powders obtained by hydrothermal reactions; (a) 100°C, (b) 150°C, and (c) 170°C at  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:4:4$ .

로 하이드라진이 환원 역할을 충분히 하여 수열합성 온도가 증가함에 따라 중간상을 거쳐 순수한 SnO로 상전이 가 일어난 것으로 사료된다.

또한  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:4:4$ 의 조건에서 얻어진 반응물의 결정상은 기존 액상환원법에서 얻어진 결정상과 마찬가지로 SnO가 얻어졌다. 그러나 각 조건

에서 얻어진 분말의 형상은 Fig. 11과 같이  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ 의 조건에서는 액상환원법에서 얻어진 응집된 구형의 나노입자 형태가 아닌 수열합성 온도가 증가함에 따라 flake 형상을 거쳐 flower 형상으로 SnO 결정이 성장하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 closed system 내에서 충분한 온도와 압력에 의한 환원반응을 통해 판상의 SnO 입자가 형성되고, 반응계 내부의 압력이 증가함에 따라 판상의 SnO가 응집된 flower 형상으로 결정이 성장하는 것으로 판단된다.

그리고  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:4:4$ 의 조건에서는 기존 용액환원법에서 얻어진 결과와 마찬가지로 판상 형태의 결정 모양이 얻어졌다. 100°C의 조건에서 수열합성을 진행한 경우 20  $\mu\text{m}$  이상의 크기 및 약 2  $\mu\text{m}$  두께를 갖는 판상 형태의 결정으로 성장하였으며, 수열합성 온도가 증가함에 따라 판상의 크기가 점차 감소하여, 170°C 조건의 경우 5~10  $\mu\text{m}$  크기 및 약 2  $\mu\text{m}$  두께의 판상이 관찰되었다. 이는 충분한 양의 환원제의 공급으로 생성된 판상의 SnO 입자가 온도와 압력에 의해 크기가 감소하는 결과를 나타내는 것으로 보인다.

수열 합성 시 압력, 온도, 시간, 금속 및 염의 농도 등의 변수가 최종 생성되는 결정의 형상 및 크기에 영향을 주며, Jia 등은 합성하는 동안 템플릿의 역할을 하는 CTAB를 사용하여 SnO nanowhisker의 형성을 보고한 바 있다. 또한, 계면 활성제를 사용하지 않거나 다른 물

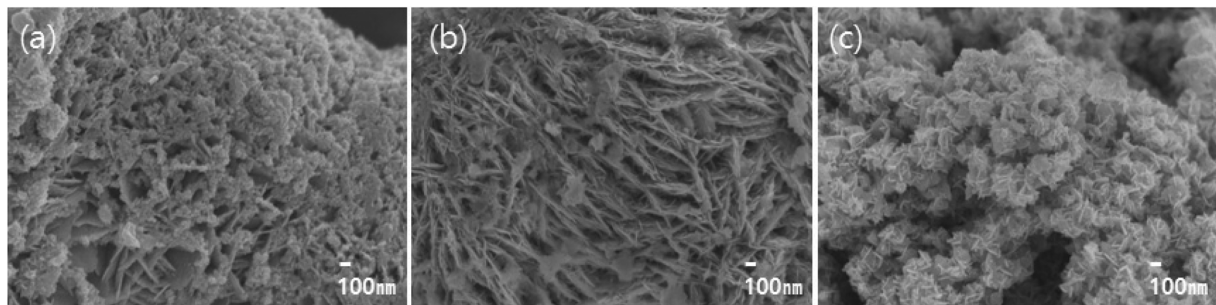


Fig. 11. SEM images of powders obtained by hydrothermal reactions; (a) 100°C, (b) 150°C, and (c) 170°C at  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:1:1$ .

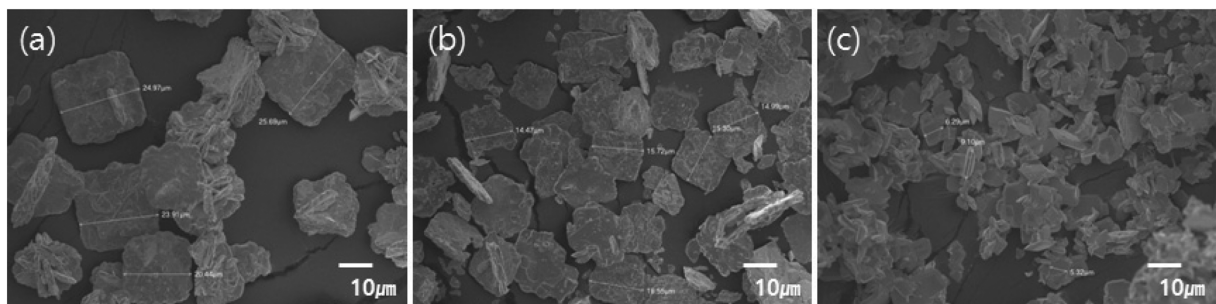


Fig. 12. SEM images of powders obtained by hydrothermal reactions; (a) 100°C, (b) 150°C, and (c) 170°C at  $[\text{SnCl}_2]:[\text{N}_2\text{H}_4]:[\text{NaOH}] = 1:4:4$ .

질로 대체한 경우 nanowhisker 분말이 얇은 판상의 형태로 변한다고 보고하였다[15]. 본 연구에서는 별도의 계면활성제를 사용하지 않았고, 따라서 환원제의 농도에 따라 SnO 결정이 자유롭게 성장하여 얇은 판상이 응집된 flower 형상과 판상 형태로 성장한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 SnCl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NaOH를 이용하여 용액환원법 및 수열반응법으로 주석산화물 결정상을 얻었으며, 이를 열처리하여 안정상인 SnO<sub>2</sub>을 합성하였다. [SnCl<sub>2</sub>]:[N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]:[NaOH]=1:1:1의 조건의 용액환원법으로는 응집된 구형 나노 결정이 생성되었으며, 이를 수열합성할 경우에는 수열합성 온도가 증가함에 따라 flake 형상을 거쳐 flower 형상으로 결정이 성장하였으며, 결정상도 Sn<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>에서 SnO로 변화하였다. 그러나, [SnCl<sub>2</sub>]:[N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]:[NaOH]=1:4:4의 조건에서는 두 경우 모두 SnO의 결정상이 얻어졌으며, 얻어진 분말의 형태도 판상형태가 얻어짐을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20135010100720).

#### References

- [ 1 ] G. Patil, D.D. Kajale, D.N. Chavan, N.K. Pawar, P.T. Ahire, S.D. Shinde, V.B. Gaikwad and G.H. Jain, "Synthesis, characterization and gas sensing performance of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis", Bull. Mater. Sci. 34 (2011) 1.
- [ 2 ] M.V. Reddy, L.Y.T. Andreea, A.Y. Ling, J.N.C. Hwee, C.A. Lin, S. Admas, K.P. Loh, M.K. Mathe, K.I. Ozomena and B.V.R. Chowdari, "Effect of preparation temperature and cycling voltage range on molten salt method prepared SnO<sub>2</sub>", Electrochimica Acta 106 (2013) 143.
- [ 3 ] Z. Han, N. Guo, Fa. Li, W. Zhang, H. Zhao and Y. Qian, "Solvothermal preparation and morphological evolution of stannous oxide powders", Materials Letters 48 (2001) 99.
- [ 4 ] F.I. Pires, E. Joanni, R. Savu, M.A. Zaghete, E. Longo and J.A. Varela, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders", Materials Letters 62 (2008) 239.
- [ 5 ] J.K. Yu, K.Y. Cha, M.C. Kim, J.S. Han, J.B. Jang, Y.H. Lee and D.H. Kim, "Preparation of nano-sized tin oxide powder by spray pyrolysis process", J. of Korean Inst. of Resources Recycling 17 (2008) 79.
- [ 6 ] Y. Wang, T. Su, H. Chen, W. Liu, Y. Dong and S. Hu, "Synthesis of hollow SnO<sub>2</sub> microspheres and its enhanced photocatalytic properties", Materials Letters 137 (2014) 241.
- [ 7 ] I.S. Hwang, S.J. Kim, Y.S. Kim, B.K. Ju and J.H. Lee, "VOCs sensor using SnO<sub>2</sub> nanowires", J. of the Korean Sensors Society 17 (2008) 69.
- [ 8 ] Y.I. Lee and Y.H. Choa, "Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanotubes via electrospinning process and their application to lithium ion battery anodes", J. Kor. Powd. Met. Inst. 19 (2012) 271.
- [ 9 ] O. Lupan, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Park and H. Heinrich, "A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO<sub>2</sub> nanowires", Materials Science and Engineering B 157 (2009) 101.
- [ 10 ] W.Q. Li, S.Y. Ma, J. Luo, Y.Z. Mao, L. Cheng, D.J. Gengzang, X.L. Xu and S.H. Yan, "Synthesis of hollow SnO<sub>2</sub> nanobelts and their application in acetone sensor", Materials Letters 132 (2014) 338.
- [ 11 ] X. Xu, M. Ge, K. Stahl and J.Z. Jiang, "Growth mechanism of cross-like SnO structure synthesized by thermal decomposition", Chemical Physics Letters 482 (2009) 287.
- [ 12 ] H.C. Park, H.R. Kim and J.H. Lee, "SnO<sub>2</sub> two-dimensional nanostructures prepared by solution reduction method and their gas sensing characteristics", Kor. J. Mater. Res. 18 (2008) 438.
- [ 13 ] C.S. Moon, H.R. Kim, G. Auchterlonie, J. Drennan and J.H. Lee, "Highly sensitive and fast responding CO sensor using SnO<sub>2</sub> nanosheets", Sens. Actuators B 131 (2008) 556.
- [ 14 ] B.R. Kim, C.M. Park, W.J. Lee and I. Kim, "Formation mechanism of SnO plate", Kor. J. Met. Mater. 48 (2010) 1084.
- [ 15 ] Z.J. Jia, L.P. Zhu, G.H. Liao, Y. Yu and Y.W. Tang, "Preparation and characterization of SnO nanowhiskers", Solid State Commun. 132 (2004) 79.