

## 수산화물과 옥살산염의 열분해에 의한 SnO<sub>2</sub> 미분말의 합성

이종훈·박순자

서울대학교 무기재료공학과

(1990년 1월 5일 접수)

### SnO<sub>2</sub> Powder Preparation from Hydroxide and Oxalate and its Characterization

Jong-Heun Lee and Soon-Ja Park

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received January 5, 1990)

#### 요 약

hydroxide 법과 oxalate 법에 의해 SnO<sub>2</sub> 미분말을 합성한 후 분말특성을 조사하였다. hydroxide 법에서는 완충용액을 사용하여  $\alpha$ -stannic acid 침전을 형성할 때 용액의 pH를 고정하는 방법을 제시하였으며, pH의 증가에 따라 입자 크기의 크기가 감소하여 비표면적이 증가함을 관찰하였다. 그리고, 이 방법이 미분말을 제조하는 데 있어서 다른 방법보다 우수함을 확인하였다. oxalate 법에서는 침전 온도를 바꾸어 가며 SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 침전과 이 침전의 열분해에 의한 SnO<sub>2</sub> 분말의 특성을 관찰하였다. 침전온도가 -35, 20, 50°C의 순으로 증가함에 따라 SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

SnO<sub>2</sub> powder was prepared by hydroxide method and oxalate method. In hydroxide method, the pH dependence of powder characteristics was investigated by using buffer solution. As increasing the pH of solution, SnO<sub>2</sub> powder size was decreased because nucleation rate was increased by more supersaturation of solution. Also, we found that the powder by our method has larger specific surface area in comparison with other method. And the degree of agglomeration of precipitate with the change of precipitation temperature was investigated in oxalate method. The SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was angular shape precipitate, and the size of the SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was increased with the increase of precipitation temperature in methanol solvent.

#### 1. 서 론

SnO<sub>2</sub>는 가스 감응 소자로 널리 이용되고 있으며, 그 가스 감응성은 환원성 가스가 SnO<sub>2</sub> 표면의 흡착하는 것에 의해서 이루어진다고 알려져 있으므로<sup>1-4)</sup> 좋은 가스감응성을 얻기 위해서는 SnO<sub>2</sub> 분말의 입경이 매우 작아야 한

다. 이를 위해서는 대체적으로 hydroxide 형의 침전인  $\alpha$ -stannic acid를 열분해하여 SnO<sub>2</sub>를 얻는 hydroxide 법과 oxalate 형의 침전인 SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 열분해를 이용한 oxalate 법 등이 일반적으로 사용되고 있다<sup>5-8)</sup>.

hydroxide 법의 경우 지금까지의 연구가 SnCl<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O 수용액에 진한 암모니아를 지속적으로 떨어뜨리면서 침전

을 얻는 것이었으므로 pH2 부근에서 pH9 까지의 pH 변화가 심하고, 이런 pH의 변화에 의한 용해도의 변화 등에 기인된 미분말의 특성변화가 있을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 hydroxide 형의 침전을 얻을 때 완충용액(buffer solution)을 이용하여 침전형성시의 pH 조건을 일정하게 하여 pH 변화에 따른 분말특성변화에 대해 중점적인 관찰을 하였다.

또 oxalate 법에 의한 분말제조에 있어서는 SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>형성시에 큰 발열반응이 수반된다는 점에 착안하여 드라이아이스, 얼음, 항온조 등을 이용하여 침전형성온도 변화에 따르는 침전입자와 최종분말의 특성변화를 보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Hydroxide 법에 의한 SnO<sub>2</sub>분말제조

hydroxide 법은 암모니아와 SnCl<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O 수용액을 반응시켜서 얻은 침전물을 열처리함으로써 SnO<sub>2</sub>분말을 얻는 방법으로, 일반적으로 SnO<sub>2</sub>합성시에 많이 이용되고 있는 방법이다.

그러나 본 연구에서는 진한 암모니아를 지속적으로 떨어뜨리면서 유발되는 큰 pH의 변화가 침전의 균일성과 미세함을 해친다고 판단되므로 일정한 pH 조건을 유지하면서 침전형성을 하기 위해 pH3, 7, 9부근의 완충용액(0.1M CH<sub>3</sub>COOH, 0.1M NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>+0.1M HCl, 0.1M NH<sub>4</sub>Cl+0.1M NH<sub>4</sub>OH) 각각에 2.5N SnCl<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O

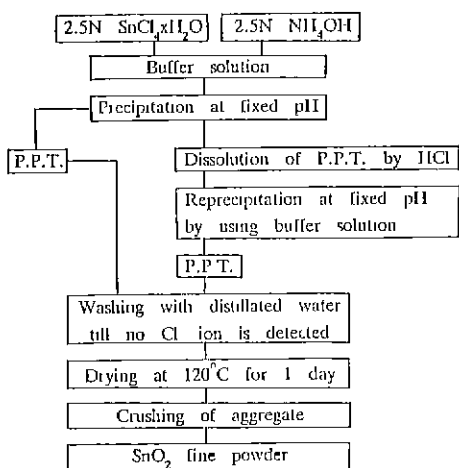


Fig.1. The flow sheet of making SnO<sub>2</sub> powder by modified hydroxide method.

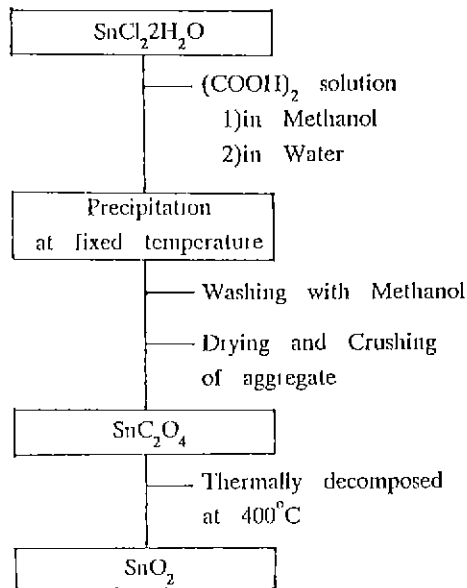


Fig 2. The flow chart of making SnO<sub>2</sub> powder by oxalate method.

수용액과 2.5N NH<sub>4</sub>OH 수용액을 뷰렛을 사용하여 같은 비율로 천천히 떨어뜨리며 자기교반봉(Magnetic stirrer)를 이용하여 강한 교반을 행해, hydrogel 형의 α-stannic acid를 얻은 후 열분해하여 SnO<sub>2</sub>분말을 제조하였으며 자세한 분말제조과정은 Fig.1에 실었다.

### 2.2. Oxalate 법에 의한 SnO<sub>2</sub>분말제조

oxalate 법은 oxalic acid와 SnCl<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O를 methanol이나 물에 녹여서 SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>형태의 침전을 얻은 다음 일정한 온도에서 열분해시켜 SnO<sub>2</sub>분말을 얻는 방법으 그 과정은 Fig.2에 자세히 나타내었다.

이 실험에서는 침전합성시에 큰 발열반응이 수반된다는 점에 착안하여 항온조와 드라이아이스(dry ice)를 사용하여 침전온도를 물용매의 경우 -2°C, 20°C, 50°C, methanol의 경우 -35°C, 20°C, 50°C로 바꾸어 가며 분말의 특성을 관찰하고자 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Hydroxide 법에 의한 분말특성

#### 3.1.1. DTA, TG 분석

hydroxide 법에 의해 만들어진 침전물의 열적 거동 관찰과 하소온도의 결정을 위하여 DTA, TG 분석을 시행하여

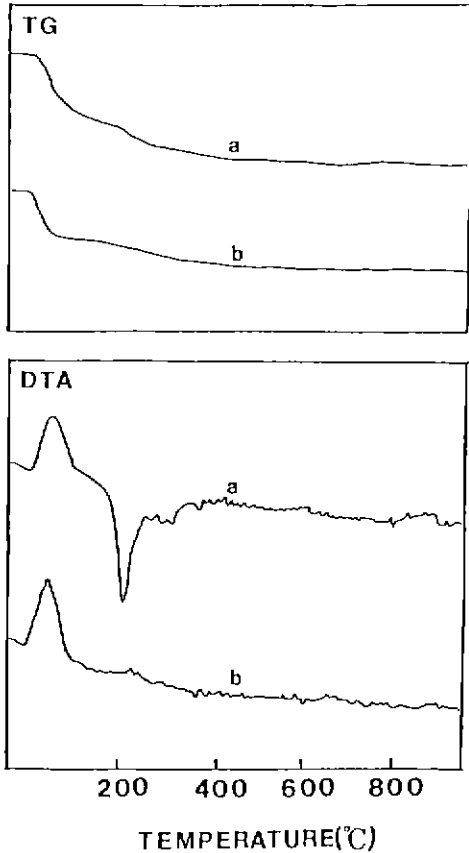


Fig. 3. TG, DTA curve of SnO<sub>2</sub>.  
(a) pH 2.90-3.10 (b) pH 7.05-7.25 vacuum drying

Fig.3에 나타내었다. DTA 곡선에서 80°C부근의 발열 peak는 NH<sup>4+</sup>이온의 탈리에 의한 것으로 판단되며 200°C 부근에서의 흡열 peak는 침전중에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>O의 탈리로 보인다.

그러나, 200°C 이상에서 연속적인 중량감소를 보이는 TG곡선으로 보아 DTA나 TG로 하소온도를 결정하기는 어려울 것으로 보이므로 여러 온도에서 직접하소를 행한 다음 BET 비표면적과 연계하여 하소온도를 결정하는 것이 타당하리라고 본다.

### 3.1.2. BET 비표면적 측정

hydroxide 법에 의해 제조된 분말의 하소온도 변화에 따른 BET 비표면적의 변화를 Fig.4에 나타내었다. 여기에서 비표면적이 300°C까지는 완만히 감소하고, 500°C까지는 급격히 감소해서 800°C에 이르러서는 아주 작은 값이

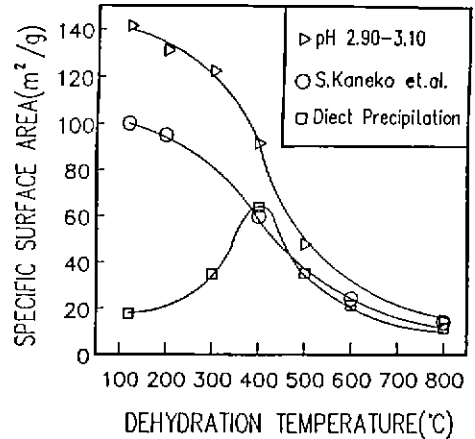


Fig.4. The specific surface area of SnO<sub>2</sub> with the variation of dehydration temperature.

나타난다. 이런 감소는 분말하소에 있어서 일반적인 현상이며 하소온도증가에 따른 입성장에 기인한 것이다.

DTA, TG, X-선 회절 등으로 판단할 때 순수한 SnO<sub>2</sub>로 되는 것은 적어도 600°C 이상 이라고 생각되지만 소결을 위한 분말제조시 하소온도로 400°C를 잡았는데, 이것은 소결시에 모든 입자가 SnO<sub>2</sub>로 바뀔 것이고, 또 소결체의 특성을 위해서 비교적 높은 비표면적의 분말이 좋기 때문이다.

Fig.5에는 침전시에 유지된 pH의 변화에 따른 SnO<sub>2</sub>분말의 비표면적을 나타내었는데, pH가 높아짐에 따라 비표면적이 상당히 증가함을 보여준다. 이는 침전시의 pH의 증가에 따라 분말의 입경이 작아진다는 것을 의미하며, 각 pH에서의 침전의 침강속도 측정과 TEM 관찰 등으로 정성적으로 확인되었다.

한편 Fig.4에 나타난 (b)는 Shoji Kaneko<sup>9)</sup> 등의 실험결과로, 그들은 주석금속을 진한 질산 HNO<sub>3</sub>에 녹인 다음에 대기중 90°C에서 건조한 분말의 하소온도를 바꾸어가며 비표면적을 측정했고, (c)는 본 연구자가 SnCl<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O 수용액에 conc. NH<sub>4</sub>OH를 떨어뜨려 얻은 분말의 하소온도에 따르는 비표면적의 curve이다. 여기에서 (c) 곡선이 (a), (b)에 비하여 100-400°C 사이에서 BET 비표면적이 월등히 작은 것은 NH<sub>4</sub>OH의 농도가 전체 침전시 단위액적 안에 들어있는 과량의 (OH)<sup>-</sup>기에 의한 응집현상으로 판단되며, 온도증가에 따르는 입도성장에도 불구하고 비표면적이 증가하는 것은 α-stannic acid에서 탈수반응이 진행되면서 응집입자가 깨져나가는 것으로 판단된다.

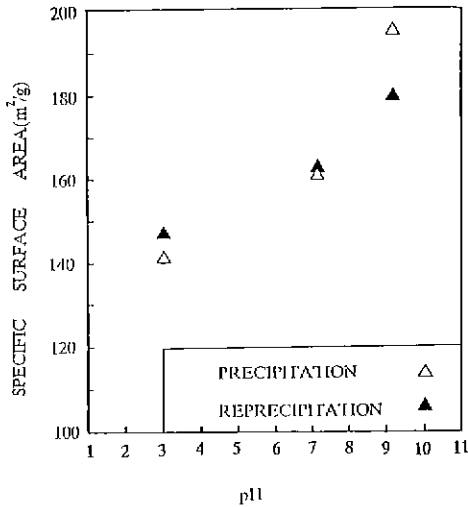


Fig.5. Specific surface area of SnO<sub>2</sub> with pH.

Fig.5에서 언급한 6가지 process 중 가장 작은 비표면적을 가지는 것은 pH 2.90-3.10 침전시킨 후 열분해 한 경우가 다른 두 방법 (b), (c)에 비해 높은 비표면적을 가짐을 알 수 있으며, 완충용액에 의한 hydroxide 법이 SnO<sub>2</sub> 분말제조에 있어서 우수한 방법임을 보여준다.

3.1.3. X-선 회절 분석

hydroxide 법에 의해 제조된 hydro-gel 상태의 침전물은 거의 비정질상으로 존재하므로 여러 온도에서 하소된 분말들의 X-선 회절 모양을 관찰하였는데, 그 결과들을 Fig.6에 나타내었다. 여기에서 하소온도가 증가함에 따라 분말의 결정성이 커짐을 알 수 있고, 이것은 하소온도의

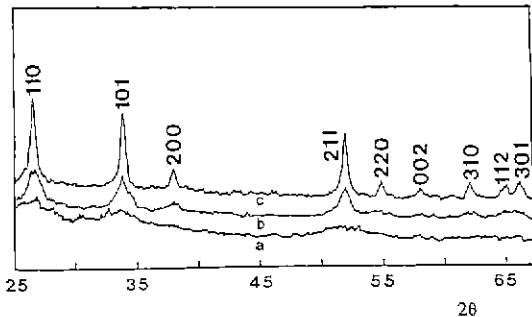
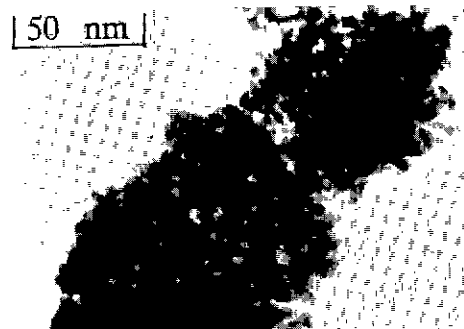


Fig.6. X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub> powder with the various calcination temperature(pH 2.90-3.10).  
(a) 200°C, 1hr calcination, (b) 500°C, 1hr calcination, (c) 800°C, 1hr calcination

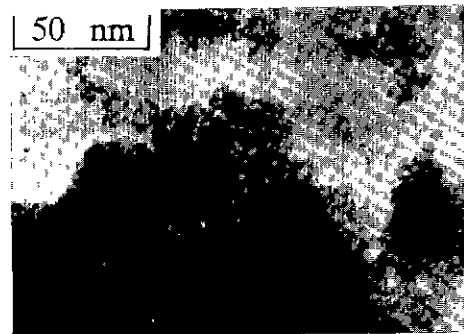
증가에 따르는 입성장에 기인하는 현상으로 판단된다.

3.1.4 TEM 관찰

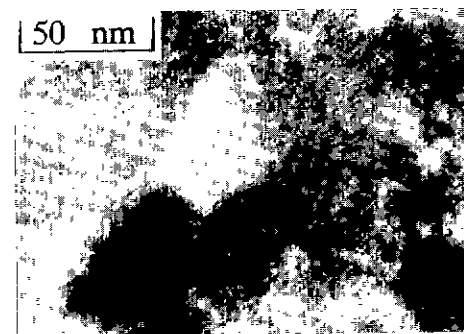
hydroxide 법에 의해 만들어진 분말들이 상당히 높은 BET 비표면적을 가지는 것을 미루어 볼 때 매우 작은 입경을 가지고 있으리라고 판단되므로 고배율의 TEM으로 분말의 모양과 크기를 관찰하였고, 그 결과를 Fig.7에 실



(a)



(b)



(c)

Fig.7. Transmission electron micrographs of SnO<sub>2</sub> powder  
(a) pH 2.90-3.10, 120°C drying, (b) pH 7.05-7.25, 120°C drying, (c) pH 9.10-9.30, 120°C drying.

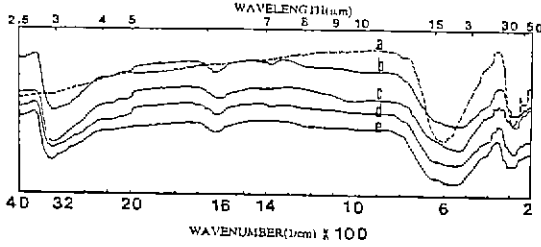


Fig. 8. IR spectroscopy of SnO<sub>2</sub> with pH (a) 99.99% SnO<sub>2</sub>, (b) pH 9.10-9.30, (c) hydroxide pH 7.05-7.25, vacuum drying, (d) pH 7.05-7.25, (e) pH 2.90-3.10

었다. 여기에서 pH의 변화에 따른 분말의 입자 입자의 크기 감소를 관찰할 수 있었고, 대체적으로 분말의 응집 정도는 다른 함수물질과 마찬가지로 매우 크지만 입자들의 크기분포가 매우 좁으며 크기가 약 50-100Å의 초미립의 분말이 관찰되는데 이런 거의 일정한 크기를 갖는 초미립의 분말은 비정질에 가까운 hydro-gel의 특성이기도 하다.

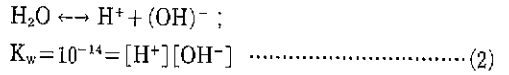
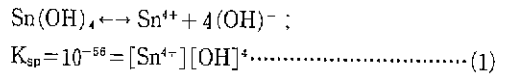
3.1.5. 적외 흡광 분석(IR Spectroscopy Analysis)

hydroxide 법으로 분말을 제조할 경우 침전물이 어떤 상태로 존재하고 있는가를 정성적으로 파악하기 위해 적외 흡광 분석을 실시한 결과를 Fig.8에 나타내었다. 이들 그림에서 3400cm<sup>-1</sup>, 1630cm<sup>-1</sup>의 peak는 각각 H<sub>2</sub>O의 신축 진동과 변각진동에 의한 peak 이고 1400cm<sup>-1</sup>의 흡수 spectrum은 NH<sup>4+</sup>이온에 의한 흡수 peak이다. 충분한 세척에도 불구하고 이런 NH<sup>4+</sup>이온이 나타나는 것은 분말이 지극히 미세하기 때문이며, pH 9.20-9.40에서 이 NH<sup>4+</sup>이온이 확실히 나타나는 것은 높은 pH에서 더 미세한 분말이 생긴다는 앞의 사실과 잘 부합한다. 그리고 3400cm<sup>-1</sup>에서의 물분자의 진동에 의한 peak가 높은 pH에서 더 크게 나타나는 것도 분말이 더욱 미세하기 때문이다. 그리고 200-600cm<sup>-1</sup>부근에서의 비슷한 peak들은 Sn<sup>4+</sup>이온에 의한 것이다.

3.1.6. 고찰

pH의 증가에 따른 침전과 분말의 입경감소의 원인을 알아보기 위한 실험변수로는 침전의 용해도, pH 조건의 변화에 따른 표면전하(surface charge)의 변화에 의한 colloid의 안정도(stability)의 변화, 각 pH에서 사용한 완충용액(buffer solution)에 따른 변화 등 여러가지 변수가 있는데, 먼저 수용액 중에 Sn(OH)<sub>4</sub>의 침전이 생길 경

우에 pH의 변화에 따라서 Sn<sup>4+</sup>의 용해도가 어떻게 변화하는 지 알아보았다<sup>10)</sup>.



(1), (2)식의 양변에 Log를 취한 후 정리하면

$$-\text{Log}[\text{Sn}^{4+}] = 4\text{pH} \dots \dots \dots (3)$$

이렇게 계산하여 나온 pH와 [Sn<sup>4+</sup>]의 관계를 Fig.9에 나타내었다. 한편, 용액의 과포화정도를 S, 침전의 몰부피(molar volume)를 V<sub>M</sub>이라고 하면 핵생성에 기인한 부피 자유에너지(volume free energy)의 변화 ΔG<sub>v</sub>는 다음과 같이 주어진다<sup>11)</sup>.

$$\Delta G_v = -(kT/V_M) \ln S \dots \dots \dots (4)$$

그리고 침전의 생성과정에서 균일핵생성(homogeneous nucleation)을 통해 구형의 핵이 생성된다고 가정하면 핵 생성 과정에서 자유에너지 변화는

$$\Delta G = 4/3\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \dots \dots \dots (5)$$

로 주어지는데, 이 때 γ<sub>SL</sub>는 액체와 고체간의 단위면적당 계면에너지이다.

식 (5)를 r에 관해 미분하여 0이 되는 점이 핵생성의 임계반경이며 다음과 같다.

$$r^* = -2\gamma_{SL}/\Delta G_v = 2\gamma_{SL}V_M/(kT \ln S) \dots \dots \dots (6)$$

pH가 증가하면, Fig.9에서 나타났듯이 용해도가 감소

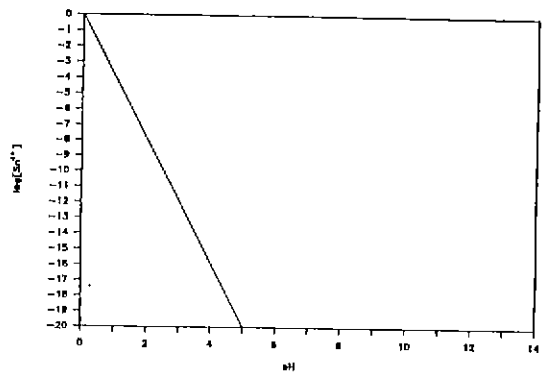


Fig.9. Sn<sup>4+</sup>ion concentration in aqueous solution with pH.

하여 과포화도가 증가하므로 임계반경  $r^*$ 가 감소함을 식 (6)에서 볼 수 있으며, 이는 pH의 증가에 따른 분말의 비표면적 감소와 일치입자의 크기 감소를 잘 설명해준다.

다른 하나의 변수인 SnO<sub>2</sub>의 표면전하의 변화를 살펴보면, SnO<sub>2</sub>의 등전점(iso-electric point)이 pH 4.5이므로<sup>12)</sup> 이 등전점에서 멀리 떨어질수록 같은 부호의 표면전하를 띠는 입자가 증가하여 정전기적 척력(electrostatic repulsion)에 의해 분산이 잘 일어난다고 볼 수 있으며<sup>13-15)</sup>, 본 실험의 분말 제조조건인 pH 2.90-3.10, pH 7.05-7.25, pH 9.10-9.30의 순으로 분산이 잘 일어난다고 판단할 수 있다. 그러나 이런 분산은 용액속에서의 현상이며 감압여과, 건조, 하소 등에 의해 모든 조건의 분말이 많은 응집을 나타냄이 TEM에서 관찰되었으므로, 직접적으로 일치입자의 크기 감소와 BET 비표면적의 증가에 영향을 끼쳤다고 볼 수 없다.

그러므로, pH의 증가에 따른 입경의 감소는 침전핵생성에 있어서의 pH의 증가에 따른 과포화도의 증가에 기인한 핵생성을 증가로 판단된다.

### 3.2. Oxalate 법에 의한 분말특성

#### 3.2.1. DTA, TG 분석

oxalate 법으로 만든 침전의 하소 온도를 결정하기 위해 DTA 분석을 시행하였는데, 그 결과는 Fig.10에 나타내었다. 이 DTA 곡선상에서 보면 350°C 부근에서 매우 격렬한 발열 반응이 나타나 있다. 이것은 SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 이산화탄소와 일산화탄소가 공기중으로 날아가는 과정으로 TG에서 보는 바와 같이 심한 중량감소를 나타낸다. 이들 DTA,

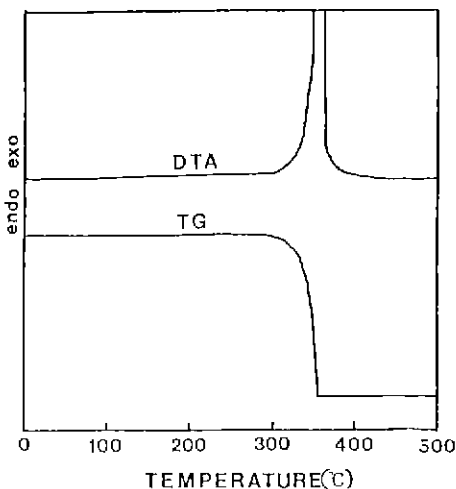


Fig 10 DTA, TG curve of SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

TG 곡선으로 볼 때 하소온도는 400°C정도가 적합하다고 판단된다.

#### 3.2.2. BET 비표면적 측정

Oxalate 방법에 의해 제조된 BET 비표면적 측정의 결과가 여러 침전온도에 대해 어떻게 나타나는가를 Table 1

Table 1. Specific Surface Area of SnO<sub>2</sub> by Oxalate Method with the Variation of Precipitation Temperature.

Precipitation temp. (°C) & Precipitation condition	S.S.A (m <sup>2</sup> /g)
methanol system, (-35°C)	24.68
methanol system, (20°C)	17.14
methanol system, (50°C)	21.36
water system, (-2°C)	19.16
water system, (20°C)	10.98
water system, (50°C)	26.57

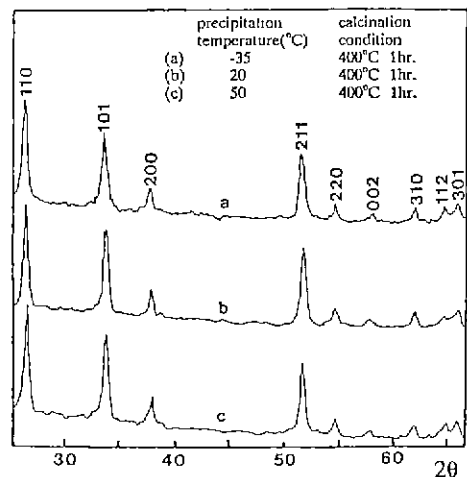
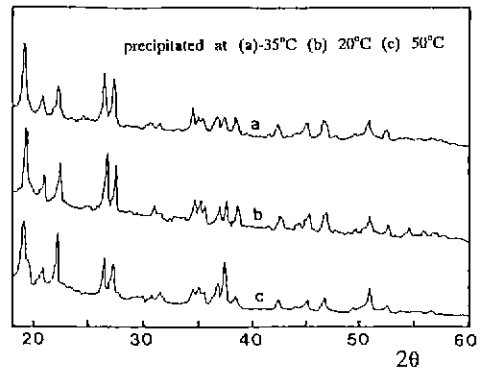


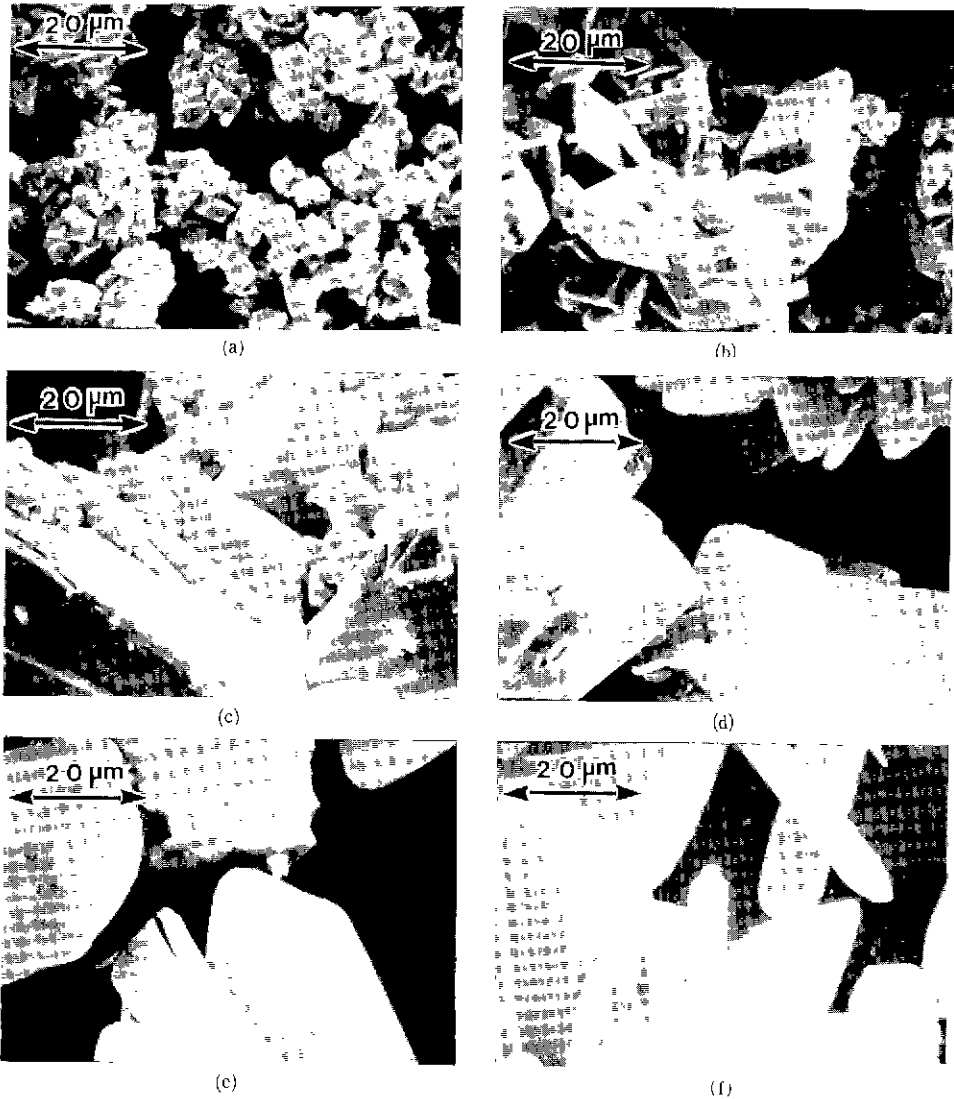
Fig.11. X-ray diffraction patterns of SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SnO<sub>2</sub> (methanol system).

에 나타내었는데, 여기에서 비표면적 측정은 400°C에서 열분해가 끝난 후에 실시된 것이다 Table 1에서 보듯이 여러가지 다른 침전 온도에서 만들어진 SnO<sub>2</sub>분말의 비표면적은 각각 다르다. 이것은 oxalate의 침전시 침전온도가 최종분말의 입경에 영향을 준다는 것을 의미하며, 상온에서 침전되어 만들어진 SnO<sub>2</sub>의 비표면적이 다른 침전 온도에서 만들어진 것보다 작음을 알 수 있다.

3.2.3. X-선 회절 분석

Fig.11에 methanol 용매를 사용하였을 때 침전과 열분해 후의 SnO<sub>2</sub>의 X-선 회절 모양을 각각 보였다. 물용매의 경우 X-선 회절모양도 Fig.11과 큰 차이를 보이지 않았으며, 두 용매 모두 침전온도의 증가에 따라 결정성이 증가하는 추세를 보였다.

hydroxide 법에 의한 분말에 비해 oxalate 법에 의한 분말의 peak가 훨씬 높는데 이것들은 두 방법의 BET 비표면적값들과 같이 생각해보면 비정질의 분말일수록 비표면



**Fig.12.** Scanning electron micrographs of SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with various precipitation temperature. (a) methanol solvent -35°C, (b) methanol solvent -20°C, (c) methanol solvent 50°C, (d) water solvent -2°C, (e) water solvent 20°C, (f) water solvent 50°C

적이 크다는 일반적인 SnO<sub>2</sub>의 data와 잘 일치한다.

또 이 X-선 회절 모양에서 침전은 SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>이고, 400°C에서 하소한 후 완전히 SnO<sub>2</sub>로 바뀌었다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2.4. SEM 관찰

여러 온도에서 만들어진 침전들의 응집 정도(degree of agglomeration)와 입자모양, 크기 등의 비교를 위해서 SEM 관찰을 하였다. Fig 12에 methanol 용매, 물용매에 의한 건조된 침전들의 분쇄되지 않은 상태의 관찰결과를 실었다. 이들 사진들에서 보면 침전들은 각이진 모양(angular shape)을 하고있고, methanol 용매에 의한 침전들이 물용매에 의한 침전들보다 크기가 작고 침전온도 변화에 따른 크기변화가 심함을 알 수 있다.

methanol 용매에 의한 침전들의 사진에서는 침전온도의 증가에 따라 입자의 크기와 응집정도가 증가한 것이 나타나 있는데 이것들은 온도증가에 따라 침전핵(nuclei of precipitate)형성물이 핵의 성장율에 비해 상대적으로 작아진 것들로 판단된다.

Fig.13에는 400°C에서 하소된 분말의 SEM 사진을 실었다. 여기에서 보면 분말은 일정한 모양을 갖고 있지 않음을 알 수 있으며, 고온침전물을 하소한 분말의 경우에 약간의 침상모양도 보인다.

### 3.2.5. 고찰

oxalate 법을 이용한 SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 분말제조에 있어서 methanol 용매 사용시 침전온도의 변화에 따른 침전들의 크기, 응집도의 차이를 살펴보기 위해 온도에 따른 용액의 과포화정도 S를 알아보았으며 다음식에 나타내었다<sup>11)</sup>.

$$S = \exp[(\mu(a) - \mu(a_s))/RT] \dots\dots\dots (7)$$

여기에서  $\mu(a)$ ,  $\mu(a_s)$ 는 과포화상태와 평형 포화상태의 chemical potential 이고, 온도의 증가에 따라 용액의 과포화정도가 감소함을 알 수 있다

그러므로, methanol 용매 사용시 침전온도의 증가에 따른 침전의 크기증가는 온도증가에 따른 용액의 과포화도 감소에 의해 핵생성율이 감소한 것에 기인한다고 판단된다.

한편, 물용매의 경우가 methanol 용매의 경우보다 침전 핵의 크기가 대체로 큰 것은 SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 용해도가 정확히 알려져 있지 않아 확실하지는 않으나, 일반적으로 oxalate 침전이 methanol 속에서의 용해도가 물속에서의

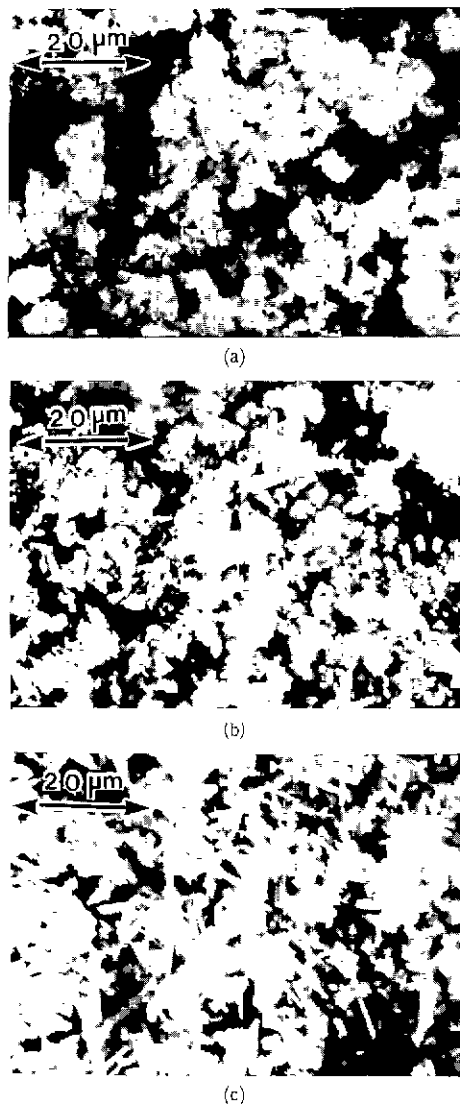


Fig.13. Scanning electron micrographs of SnO<sub>2</sub> with various precipitation temperature. (a) methanol solvent -35°C, (b) methanol solvent 20°C, (c) methanol solvent 50°C

용해도보다 작으므로 물용매 사용시의 침전핵 생성율이 methanol 용매 사용시보다 작기 때문으로 추정할 수 있다.

## 4. 결 론

이상의 실험으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) hydroxide 법으로 분말을 제조할 때 원충용액을 사



용하여 침전시의 pH를 고정시키는 방법을 제시하였으며, 침전시의 pH가 2.90-3.10, 7.05-7.15, 9.20-9.40순으로 증가함에 따라 SnO<sub>2</sub>분말의 입경이 감소함을 관찰하였는데, 이것은 pH의 증가에 따라 과포화도가 증가하여 핵생성율이 커지기 때문으로 판단된다.

2) 1의 방법으로 SnO<sub>2</sub>분말을 제조하는 것이 다른 방법에 비해 미세한 분말을 제조하는 데 있어서 우수함을 관찰하였다.

3) oxalate 법으로 SnO<sub>2</sub>분말을 얻을 때 methanol 용액에서 침전온도의 증가에 따라 침전들의 크기와 응집도가 증가함을 관찰하였으며, 이는 침전온도의 증가에 따르는 과포화도 감소로 핵생성율이 줄어들었기 때문으로 판단된다.

#### [감사의 글]

본 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Greg Fisher, "Ceramic Sensor", *J. Am. Cer. Soc. Bull.*, **65** (4), p.622 (1986).
2. P.T. Moseley and B.C. Tofield, "Semiconductor Gas Sensors", *Mat. Sci. & Tech.*, **1**, pp.505-509 (1985).
3. 강진구, "SnO<sub>2</sub>-CuO system의 CO 가스 감응성", 서울대학교 석사학위논문 (1987).
4. Z M. Zarzebski, et. al., "Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials. II. Electrical Properties", *J. Electrochem. Soc.*, **123** (9), pp.299c-309c (1976).
5. M. Nitta, S. Ohtani, and M. Haradome, "Temperature Dependence of Resistivity of Sn-based Gas Exposed to CO, H<sub>2</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Gases", *J. Electrical Mat'ls.*, **9** (4), pp.727-743 (1980).
6. N. Yamazoe et. al., "Hydrogen Sensitive Gas Detector Using Silver Added Tin(IV) Oxide", *Chemistry Letters*, pp.1899-1902 (1982).
7. M.J. Fuller and M.E. Warwick, "The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Tin(IV) Oxide", *J. Catalysis.*, **29**, pp.441-450 (1973).
8. C.A. Vincent, et.al., "Preparation and Properties of Semiconducting Polycrystalline Tin Oxide", *J. Electrochem. Soc.*, **119** (4), pp.518-521 (1972).
- 9.金子 正治 等, "含水酸化スズの熱的舉動", *日本化學會誌*, (6), pp.906-910 (1976).
10. 社団法人 日本窯業協會, セラミックス 製造プロセス, 窯業協會 編集委員會 講座 小委員會, pp.210-212 (1984).
11. A.G. Walton. et. al., *Dispersion of Powders in Liquids*, Applied Science Publishers, pp.203-272 (1985).
12. T.W. Healy, et. al., "Heterocoagulation in Mixed Oxide Colloidal Dispersion", *J. Colloid and Interface Science*, **42** (3), March (1973).
13. D.J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth Press, pp.133-156 (1970).
14. P.C. Heimenz, *Principal of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Press, pp.737-781 (1985).
15. Robert J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, pp.11-32 (1981).