

팔라듐이 담지된 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합 입자의 제조

강윤찬 · 박승빈[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1997년 2월 24일 접수, 1997년 5월 3일 채택)

Preparation of Palladium-Doped $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Complex Particles

Yun Chan Kang and Seung Bin Park[†]

Dept. Chem. Eng., KAIST, Taejeon 305-701, Korea
(Received 24 February 1997; accepted 3 May 1997)

요 약

Filter expansion aerosol generator를 사용한 분무열분해법에 의해 팔라듐이 도핑된 산화주석과 알루미늄의 복합체를 제조하였다. 팔라듐과 알루미늄의 첨가가 산화주석 입자의 결정성 및 형태에 주는 영향을 관찰하였다. 미량 도핑된 팔라듐은 산화주석의 결정성장을 방해하였다. 입자들은 서브마이크론 크기의 구형입자 형태를 가졌다. 서브마이크론 크기의 입자들은 나노미터 크기의 미세한 결정들로 이루어졌으며 다공성의 형태를 가졌다. 팔라듐과 알루미늄이 각각 첨가된 입자는 순수한 산화주석 입자보다 다소 표면적이 증가하였으나, 동시에 첨가된 경우에는 표면적이 감소하였다. Alumina source로서 aluminum isopropoxide를 사용한 경우는 aluminum nitrate를 사용한 입자보다 큰 표면적을 가졌다. 복합체내의 팔라듐 분산도는 19%였다.

Abstract—Palladium-doped mixed particles of tin oxide and aluminum oxide were prepared by spray pyrolysis using filter expansion aerosol generator. The effect of palladium and alumina on the crystallinity and morphology of tin oxide particles was investigated. The crystal growth of tin oxide was retarded by doping of palladium. The particles were sub-micron in diameter and had spherical morphology. Submicron size particles consisted of several nanometer size primary particles, and had hollow and porous morphology. The BET surface areas of tin oxide particles were slightly increased when palladium and alumina was separately added to the tin oxide particles, while the BET surface areas of tin oxide particles were decreased when palladium and alumina were added together. The mixed particles prepared from aluminum isopropoxide as aluminum source had higher BET surface area than that prepared from aluminum nitrate. The dispersion of palladium in the mixed particles was 19%.

Key words: FEAG, Spray Pyrolysis, Tin Oxide, Gas Sensor

1. 서 론

산화주석 입자는 팔라듐 같은 금속을 촉매로 사용하여 알코올, NO_x , SO_x , CO , H_2 및 가연성 가스 등의 센서로서 많은 연구가 이루어지고 있다[1-4].

산화주석 입자의 제조에는 고상법, 액상법 그리고 기상법이 사용된다. 기상법에는 알콕사이드를 기화시키고 열분해, 핵생성 및 입자 성장에 의해 입자를 제조하는 기상응축법과 금속염을 물에 녹이고 이를 미세한 액적으로 분무시킨 다음 고온에서 열분해시켜 하나의 액적으로부터 하나의 입자를 제조하는 분무열분해법이 있다[5-6]. 기상응축법은 나노미터 크기의 산화주석 입자 제조가 가능한 장점이 있으나 금속을 담지시키는 경우와 다른 산화물과의 복합체를 제조하는 경우에 있어서는 서로 다른 응축 속도 때문에 균일한 조성의 입자 제조가 어렵다.

산화주석을 센서 물질로 사용하는 경우에는 알루미늄이나 지르코니

아와 같은 inert oxide들이 안정화 물질로서 사용되어 센서의 가스 감응특성을 향상시킨다[7]. Inert oxide들이 binder로서 제기능을 하기 위해서는 산화주석 입자내에 잘 분산되어 있어야 한다. Binder를 첨가하는 방법으로는 고상법과 액상법이 사용되는데 mixing의 문제와 석출속도의 차이 때문에 분산의 문제점이 있다[8]. 분무열분해법은 다성분의 혼합용액인 마이크론 크기의 액적으로부터 하나의 입자가 제조되기 때문에 용질들의 석출 속도가 다르더라도 상의 분리를 나노미터 크기 수준에서 조절이 가능해 복합체 입자 제조에 있어서 유리하다. 또한 분무열분해법에 의해 제조되는 입자들은 일반적으로 다공성과 미세한 결정크기를 가지는 입자들이 제조되기 때문에 촉매나 센서 물질로서 적합하다. 센서로서 사용되는 물질은 결정크기가 작고 표면적이 넓을수록 가스에 대한 반응성과 선택성이 좋다고 보고되어져 있다.

분무열분해법에 의해 순수한 산화주석 입자나 금속이 담지된 산화주석 입자의 제조에 대한 보고는 일부 있으나 금속이 담지된 산화

주석 복합체의 제조에 대한 보고는 전무하다[6, 9-10].

본 연구에서는 액적발생 장치로서 Filter Expansion Aerosol Generator (FEAG) process를 사용하여 분무열분해법에 의해 팔라듐이 담지된 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합체를 제조하고, 촉매인 팔라듐과 binder인 inert oxide의 분산정도를 알아보았다.

2. 실험방법

혼합 용액을 미세한 액적으로 분무시키는 액적 발생 장치는 FEAG process를 사용하였다[11-12]. FEAG process는 다른 분무열분해법과는 달리 저압하에서 액적들이 발생되고 건조와 열분해에 의해 입자들이 제조된다.

반응용질로는 stannic chloride, palladium chloride, aluminum nitrate 및 aluminum isopropoxide를 사용하였다. 반응 용액은 각각의 반응 용질들을 원하는 조성비에 맞게 증류수에 녹여 사용하였다. Aluminum source로 aluminum isopropoxide를 사용하는 경우는 aluminum isopropoxide를 80 °C의 물에서 수화시키고 소량의 질산으로 해교시켜 알루미늄 졸을 얻어 사용하였다[13-14]. 반응기 압력은 60 torr로 일정하게 유지시켰다. 반응기 온도는 600 °C에서 900 °C까지 변화시켰다. 운반기체로는 공기를 사용하였다. 용액의 총 농도는 0.32 mol/l로 일정하게 유지시켰다.

제조된 입자들은 XRD를 사용하여 입자들의 결정특성을 관찰하였고, SEM, TEM 및 centrifugal particle size analyzer를 통하여 입자의 형태 및 크기를 관찰하였다. 또한 O_2 - H_2 적정에 의해 팔라듐의 분산정도를 측정하였다. Multi-point BET 방법에 의해 palladium과 inert oxide가 산화주석 입자의 표면에 미치는 영향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

팔라듐과 알루미늄이 질량비로 각각 0.5와 30 % 담지된 경우에 반응기 온도에 따라서 제조된 산화주석 입자들의 XRD pattern들이 Fig. 1에 나타나 있다. 반응기 온도가 800 °C 이상에서 산화주석의

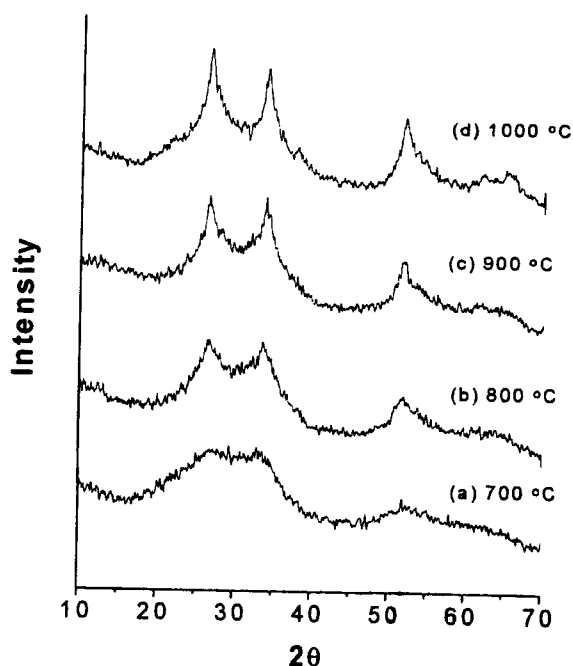


Fig. 1. XRD patterns of particles prepared at various temperatures.

tetragonal 구조인 cassiterite 상이 형성되었고 온도가 증가할수록 결정화도가 증가하였다. 그러나 FEAG process의 0.01초의 짧은 체류 시간 때문에 결정성장이 이루어지지 않아 broad한 XRD peak을 나타내었다. FEAG process의 짧은 체류시간 때문에 제조된 입자내에 미반응되어 남아있을지 모르는 용질의 양을 TGA 분석을 통하여 측정하였다. 1000 °C에서 제조된 입자들은 온도가 500 °C까지 증가할 때까지 질량감소가 일어나지 않았다. 800 °C에서 제조된 입자들에서는 200 °C 이하에서 입자내에 남아있는 물이 증발하면서 1.5 % 정도의 질량감소가 있었고 200 °C 이상에서 용질들의 분해에 의해 1.5 %의 질량 감소가 일어나 총 3 % 정도의 질량감소가 일어났다. 이러한 TGA 결과는 FEAG process에서 0.01 초의 짧은 체류시간에도 불구하고 각각의 작은 반응기라 할 수 있는 액적의 크기가 수마이크론이기 때문에 짧은 반응시간에도 용질들의 완전한 분해가 이루어짐을 알 수 있다.

Fig. 2는 반응기 온도가 900 °C인 조건에서 binder인 알루미늄이 질량비로 30 % 첨가되었을 때 촉매인 팔라듐의 첨가량 변화에 따라 제조된 입자들의 XRD pattern들이다. 팔라듐이 질량비로 3 %가 도핑된 입자에서도 팔라듐을 나타내는 결정 peak는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 팔라듐이 산화주석 입자내에 아주 미세하게 분산이 이루어져 있기 때문이다. 순수한 산화주석 입자보다 팔라듐이 소량 들어간 경우에 입자들의 결정성이 떨어졌다. 이러한 결과는 미세한 팔라듐 입자들이 산화주석 결정 표면에 존재하면서 산화주석의 결정성장을 방해하기 때문이다.

Fig. 3은 팔라듐의 도핑량이 질량비로 0.5 %로 일정할 때 binder인 알루미늄의 첨가량이 질량비로 10에서 50 %로 증가할 때 제조된 입자들의 XRD pattern들이다. 알루미늄이 첨가된 경우에 산화주석 입자의 결정화도가 다소 감소하였다. 알루미늄의 첨가량이 질량비로 50 %인 경우에서도 XRD peak상에 알루미늄 결정의 peak는 나타나지 않았다. FEAG process의 짧은 체류시간 때문에 알루미늄이 결정을 이루지 못하고 무정형으로 남아있기 때문이다.

Fig. 4는 순수한 산화주석 입자, binder인 알루미늄이 질량비로 30

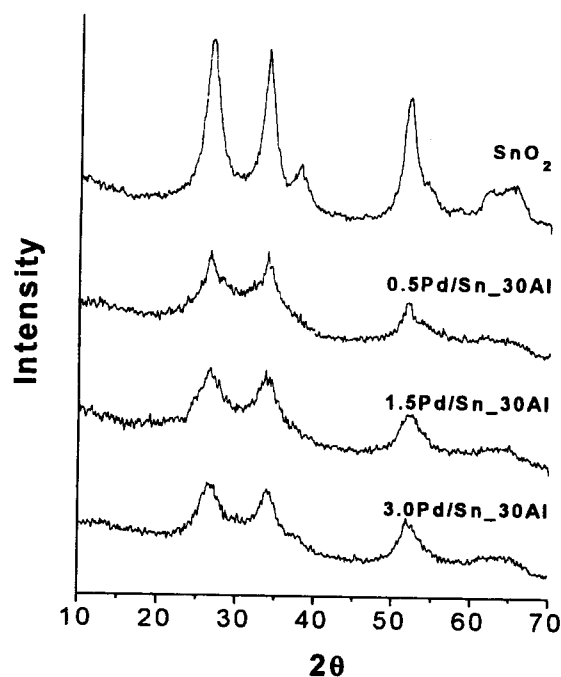


Fig. 2. XRD patterns of particles prepared at various doping concentrations of palladium.

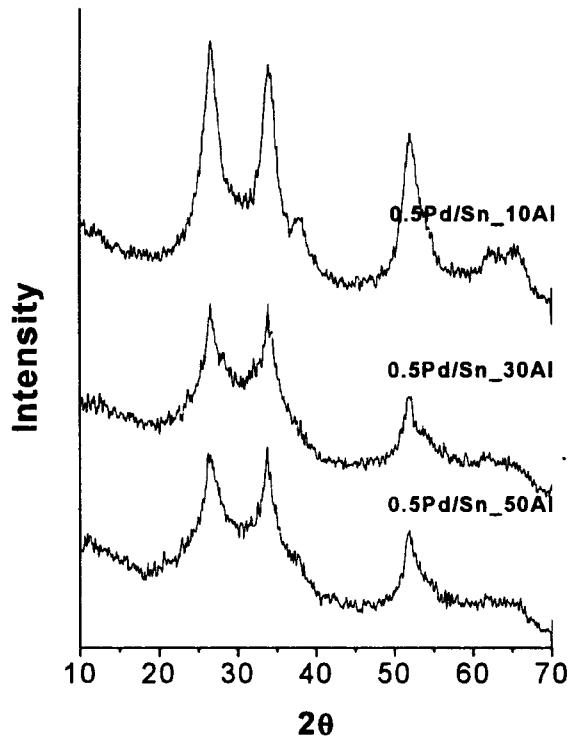
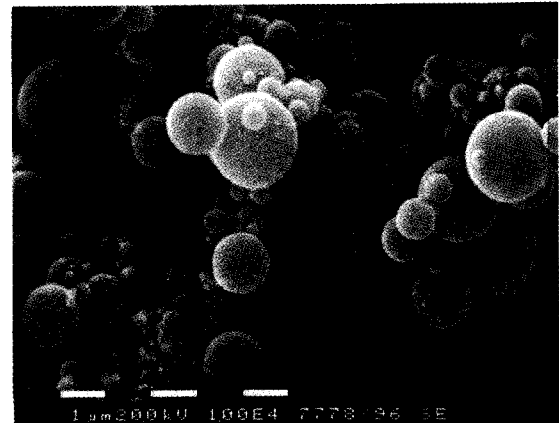


Fig. 3. XRD patterns of particles prepared at different adding amounts of aluminum oxide.

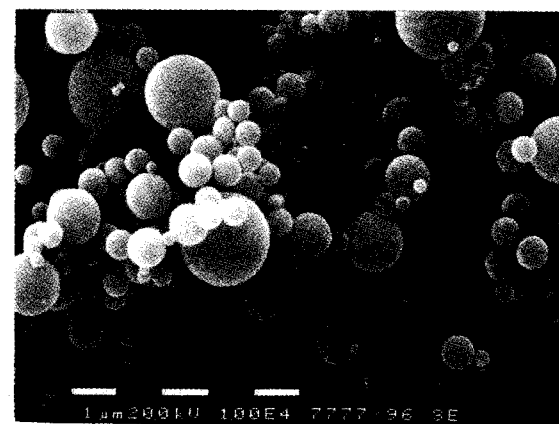
% 첨가된 입자 그리고 팔라듐과 알루미늄이 질량비로 각각 0.5%, 30% 첨가된 입자들의 SEM 사진들이다. 입자들은 spherical한 형태를 가지고 있으며, 순수한 산화주석 입자에서는 마이크로 크기와 나노미터 크기의 입자들이 bimodal distribution을 이루고 있다. 여기에 주어진 SEM 사진들에서는 나타나 있지 않지만 팔라듐과 알루미늄이 첨가된 산화주석 복합체 입자들에서도 bimodal 형태를 가졌다. 순수한 산화주석 입자의 SEM 사진인 Fig. 4(a)에서도 bimodal 형태를 이루고 있기 때문에 복합체 입자에 있어서 산화주석이 bimodal 형태를 일으키는 성분임을 알 수 있다. 서브마이크론 크기의 입자들은 하나의 마이크로 크기의 액적으로부터 하나의 입자가 생기는 경우에 제조된 것이다. 분무열분해법에서 나노미터 크기의 입자들이 제조되는 경로는 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 하나의 경우는 휘발성이 강한 성분을 사용하는 경우에 입자들의 증발과 응축에 의해 제조되는 경우이다. 다른 하나의 경우는 용질들의 건조단계에서 생긴 서브마이크론 크기의 nanophase 입자들이 고온에서 용질들이 순식간에 분해하면서 나오는 가스의 압력에 의해 폭발을 일으켜 응집이 적은 나노미터 크기의 입자들이 제조되는 경우이다. 이러한 입자 폭발 현상은 사용하는 용질의 종류, 첨가제 종류 및 반응기 압력에 따라서 영향을 받는다. 강과 박[12]의 연구 결과에 의하면 FEAG process에서 zinc acetate, manganese acetate, copper nitrate 및 palladium nitrate를 사용한 경우에는 입자들의 폭발에 의해 나노미터 입자들이 제조되었고, zinc nitrate 등을 사용한 경우에는 폭발이 일어나지 않고 하나의 액적으로부터 하나의 입자들이 제조되었다. 또한 강 등[15]은 분무열분해법에서 반응기 압력이 nanophase 및 나노미터 입자 제조에 있어서 중요한 변수임을 발견했다. 저압하에서는 보다 쉽게 입자들의 폭발이 일어나 보다 느슨한 nanophase 입자들이 제조됨을 보였다. 이전의 연구[6]에서 상압하에서 stannic chloride 용액으로부터 분무열분해법에 의해 제조된 입자들은 서브마이크론 크기를 가지고 있고 증발에 의해 생성된 나노미터 크기의 입자들이 존재하지 않는 것으로 보아, 본 연구에서 제조된 나노미터 크



(a) SnO_2



(b) 0.5 Pd/ SnO_2



(c) $\text{SnO}_2_{30}\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 4. SEM photographs of particles prepared at 900 °C by the FEAG process.

기의 입자들은 nanophase를 이루고 있는 일부의 입자들이 폭발을 일으켜 제조되었음을 알 수 있다.

Fig. 5는 팔라듐과 알루미늄이 질량비로 각각 0.5%, 10% 첨가되었을 때 제조된 산화주석 복합체의 5만배와 34만배로 확대한 TEM 사진들이다. SEM 사진들에서와 마찬가지로 입자들은 서브마이크론 크기와 나노미터 크기의 입자들이 bimodal을 이루고 있다. SEM 상에서의 dense하게 보이는 마이크로 크기의 입자들은 속이 비어 있으며 수 나노미터 크기의 미세한 결정들로 이루어져 있음을 알 수 있다. Centrifugal particle size analyzer로부터 구한 입자들의 평균크기는 팔라듐의 담지량과 binder의 종류 및 첨가량에 따라 0.4에서 0.9

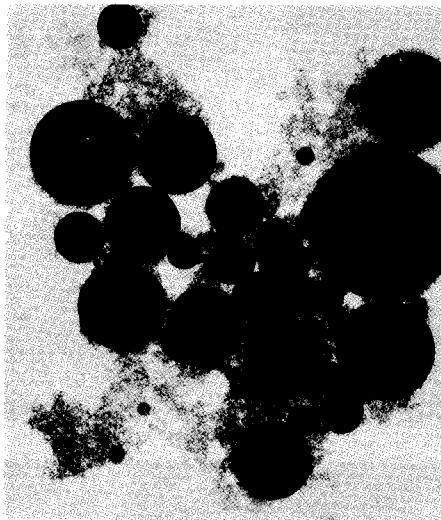
(a) 5×10^4 (b) 34×10^4

Fig. 5. TEM photographs of particles prepared at 900 °C by the FEAG process.

마이크론까지 일관성없이 변화하였다.

모든 가스센서는 공기 중의 기체와 센서물질의 표면접촉에 의해 이루어지므로 입자의 표면적은 센서 물질의 중요한 변수 중의 하나이다. 일반적으로 입자의 비표면적의 증가는 가스센서의 가스 감도의 증가를 가져온다. Table 1에 반응기 온도가 900 °C일 때 제조된 순수한 산화주석 입자와 팔라듐과 알루미늄의 첨가량에 따른 입자들의 표면적을 나타내었다. 팔라듐과 알루미늄이 각각 들어간 산화주석 복합체 입자들은 순수한 산화주석 입자와 비슷한 표면적을 가졌다. 그러나 팔라듐과 알루미늄이 동시에 들어간 산화주석 복합체는 순수한 산화주석 입자보다 낮은 표면적을 나타내었다. 팔라듐과 알루미늄이 동시에 첨가된 경우에는 알루미늄의 양이 증가함에 따라 복합체의 표면적에 많은 변화가 없으나, 팔라듐의 첨가량이 질량 비로 0.5%에서 3%로 증가했을 때 복합체의 비표면적은 29.3에서 46.2 m²/g으로 많은 변화가 없었다. 팔라듐과 알루미늄이 각각 질량 비로 0.5 wt%와 30 wt% 담지된 산화주석 복합체는 30 nm와 300 nm 크기의 기공들이 공존하였다.

알루미늄 source로서 alkoxide인 aluminum isopropoxide를 사용한

Table 1. BET surface areas of particles

Sample	wt% Pd	wt% Al ₂ O ₃	BET surface area(m ² /g)
Sn	0	0	57.5
Pd/Sn	0.5	0	61.1
Al/Sn	0	30	82.5
0.5Pd/Sn_10Al	0.5	9.5	34.4
0.5Pd/Sn_30Al	0.5	29.5	29.3
0.5Pd/Sn_50Al	0.5	49.5	31.4
1.5Pd/Sn_30Al	1.5	28.5	41.3
3.0Pd/Sn_30Al	3.0	27.0	46.2
0.5Pd/Sn_30Al(AIP used)	0.5	29.5	82.4

경우에는 팔라듐과 알루미늄이 동시에 첨가된 경우에 있어서도 비표면적이 82.4 m²/g으로 같은 조성에서 알루미늄 원료로서 aluminum nitrate를 사용한 경우의 29.3 m²/g 보다 2.8배 증가했으며, 순수한 산화주석 입자의 57.3 m²/g 보다도 높은 비표면적을 나타내었다. 이처럼 aluminum isopropoxide를 사용한 경우에 고표면적의 입자들이 제조된 것은 산화주석 입자내에 분산되어 있는 알루미늄이 고표면적을 가지기 때문이다. Aluminum isopropoxide로부터 얻은 졸을 분무 용액으로 사용하는 경우에는 졸 상에 많은 seed들이 존재하기 때문에 보다 고표면적의 입자들이 제조된다. 이러한 결과는 lithium aluminate나 magnesium aluminate 입자를 제조하는 경우에 aluminum source로서 aluminum nitrate를 사용한 경우보다 aluminum isopropoxide를 사용한 경우에 보다 큰 표면적의 입자들이 제조된 결과와 일치한다[13-14]. Fig. 6은 aluminum isopropoxide를 사용한 경우에 제조된 산화주석 복합체 입자들의 SEM 사진이다. 입자들은 aluminum nitrate를 사용한 경우와 비슷한 형태를 가지고 있다. Centrifugal particle size analyzer를 사용하여 측정된 입자들의 평균 크기는 0.86 μm이고, 입자들 대부분은 0.5 이상 2 μm 사이에 존재하였다.

팔라듐과 알루미늄이 질량비로 각각 0.5%와 10% 첨가된 산화주석 복합체에 대해 O₂-H₂ 적정에 의해 팔라듐의 입자내 분산도를 측정하였다. 용액상태에서의 조성이 제조된 입자와 그대로 일치한다고 가정했을 때 얻은 팔라듐의 분산도는 알루미늄 원료로서 aluminum nitrate와 aluminum isopropoxide를 사용한 경우에 각각 19%와 8%였다. Aluminum isopropoxide를 사용한 경우에는 산화주석 복합체의 비표면적은 증가하나 촉매의 분산도는 감소하였다. Labaeu 등[6]은 초음파 분무열분해법에 의해 본 연구와 같은 900 °C의 반응온도 조건에서 제조한 팔라듐이 도핑된 산화주석 입자는 용액

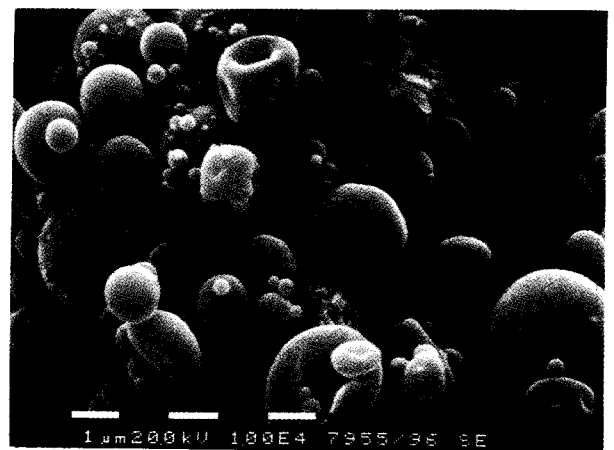


Fig. 6. SEM photograph of particles prepared from aluminum isopropoxide as aluminum source.

상태에서 넣어준 이론적인 팔라듐량의 70%가 제조된 산화주석 입자 내부에 존재함을 보였다. 이러한 결과를 FEAG process에서 제조된 산화주석 복합체에 적용하면 aluminum nitrate를 사용한 경우에 팔라듐의 분산도는 27%이다.

4. 결 론

FEAG process를 사용한 분무열분해법에 의해 촉매 역할을 하는 금속과 binder인 알루미늄이 첨가된 산화주석 복합체를 제조하였다. 반응온도가 800 °C 이상에서 순수한 결정의 산화주석 입자를 얻었으며, 팔라듐과 inert oxide인 알루미늄이 산화주석의 결정성장을 방해하였다. 알루미늄은 산화주석 입자내에서 무정형 상태로 분산되어 있었다. FEAG process의 짧은 체류시간 때문에 마이크론 크기의 spherical한 복합체 입자들은 수 나노미터 크기의 미세한 결정들로 이루어져 있으며, 속이 빈 다공성의 형태를 가졌다. FEAG process에서 제조된 복합체 입자는 첨가된 팔라듐과 알루미늄의 첨가량에 따라서 비표면적이 많은 영향을 받았다. 팔라듐과 알루미늄이 각각 첨가된 경우에는 산화주석 입자의 비표면적이 57.5 m²/g에서 61.1 m²/g과 82.5 m²/g으로 다소 증가하였으나, 팔라듐과 알루미늄이 동시에 첨가된 경우에는 복합체의 비표면적이 순수한 산화주석 입자 표면적의 반정도로 감소하였다. 팔라듐과 알루미늄이 첨가된 산화주석 복합체에서 팔라듐의 도핑량이 질량비로 0.5에서 3 wt%까지 증가할 때 비표면적은 29.3 m²/g에서 46.2 m²/g으로 많은 변화가 없었다. Aluminum source로서 aluminum isopropoxide를 사용한 경우에는 aluminum nitrate를 사용한 경우보다 복합체의 비표면적이 29.3 m²/g에서 82.4 m²/g으로 증가하였다. 팔라듐의 분산도는 팔라듐과 알루미늄이 각각 질량비로 0.5 wt%와 30 wt% 첨가된 경우에 19%를 가졌다.

참고문헌

1. Xu, C., Tamaki, J., Miura, N. and Yamazoe, N.: *Sensors and Actuators B*, **3**, 147(1991).
2. Nishizaka, Y., Yokoyama, C., Inumaru, K., Okuhara, T. and Misono, M.: *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 355(1993).
3. Lim, C. B. and Oh, S.: *Sensors and Actuators B*, **30**, 223(1996).
4. Cho, W. I., Cho, B. W. and Yun, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**(4), 430(1990).
5. Jiménez, V. M., González-Elipe, A. R., Espinós, J. P., Justo, A. and Fernández, A.: *Sensors Actuators B*, **31**, 29(1996).
6. Labeau, M., Gautheron, B., Cellier, F., Vallet-Regi, M., Garcia, E. and Gonzalez Calbet, J. M.: *J. Solid State Chemistry*, **102**, 434(1993).
7. Yamazoe, N.: *Sensors and Actuators B*, **5**, 7(1991).
8. Tournier, G., Pijolat, C., Lalauze, R. and Patissier, B.: *Sensors and Actuators B*, **26-27**, 24(1995).
9. Lee, J. H. and Park, S. J.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 777(1993).
10. Schmatz, U., Delabouglise, Labeau, M. and Garden, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(11), 3254(1994).
11. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. of Aerosol Sci.*, **26**(7), 1131(1995).
12. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. of Mater. Sci.*, **31**, 2409(1996).
13. Kang, Y. C., Kwon, S. W. and Park, S. B.: *J. Colloid & Inter. Sci.*, **182**, 59(1996).
14. Kang, Y. C., Choi, J. S. and Park, S. B.: *J. Europ. Ceram. Soc.*, In Print(1997).
15. Kang, Y. C., Park, S. B. and Kang, Y. W.: *NanoSTRUCT. Mater.*, **5**(7/8), 777(1995).