

졸겔 연소법에 의한 nano crystalline ITO제작 및 특성

정기영*, 곽동주*, 성열문*, 박차수**
 경성대*, 동의과학대**

Synthesis of nano porous indium tin oxide by sol-gel combustion hybrid method

Ki-Young Jung*, Dong-Joo Kwak*, Youl-Moon Sung*, Cha-Soo Park**
 KyungSung University*, Dong-Eui Institute of Technology**

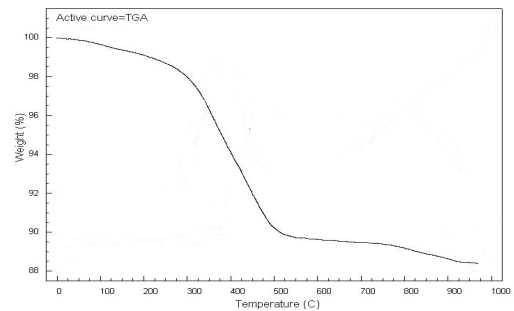
Abstract - Nano porous indium tin oxide (ITO) powder was synthesized employing a new route sol-gel combustion hybrid method using Ketjen Black as a fuel. The nano porous ITO powder was composed of SnCl₄-98.0% and In(NO₃)₃·XH₂O-99.999%, produce with a NH₄OH with sol-gel method as a catalyst [1,2]. Crystal structures were examined by powder X-ray diffraction (XRD), and those results show shaper intensity peak at 25.6°(2θ) of SnO₂ by increased sintering temperature. A particle morphology as well as crystal size was investigated by scanning electron microscopy (FE-SEM), and the size of the nano porous powder was found to be in the range of 20~30nm. ITO films could controlled by nano porous powder at various sintering temperature in this paper[3,4]. The sol-gel combustion method was offered simple and effective route for the synthesis of nano porous ITO powder[5].

30분간 교반 시킨다. 마지막으로 촉매제로서 NH₄OH 수용액을 한 방울씩 첨가시키면서 용액이 sol상태로 변하는 것을 확인하며 10분간더 교반시킨다. 완성된 sol을 120°C에서 120분간 건조시키면 건조된 상태의 gel이 만들어 진다. 이 건조된 상태의 gel을 150분간 소결처리 함으로서 나온 고체결과물을 분말형태로 만들어 졸겔 연소법을 이용한 ITO 나노 파우더를 완성하게 된다. 졸겔 연소법에 있어 마지막 소결처리는 입자의 크기나 다공성 및 결정 성장에 중요한 요소가 되는 변수로서 본 연구에서는 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C에서 건조된 gel물질을 소결처리하여 생성된 ITO 나노 파우더의 특징을 분석하였다.

1. 서 론

현대사회는 급속한 산업발전으로 인해 화석연료의 사용이 급증하였고 그로인한 연료의 고갈 및 환경오염 문제가 심각하게 대두되고 있다. 이러한 연료고갈 및 환경오염 문제를 극복할 수 있는 방안으로 신재생에너지 및 대체에너지들이 각광 받고 있다. 이러한 신에너지 중에서도 태양전지 분야는 가장 주목받고 있는 분야로서 본 연구에서는 기존의 실리콘형 태양전지와 차별화된 염료감응형 태양전지(DSCs)에 대해 소개하고자 한다. 염료감응형 태양전지(DSCs)는 기존의 실리콘형 태양전지에 비해 저가의 생산비용과 높은 효율을 가지고 있는 기술로서 다양한 연구분야가 있지만 본 연구에서는 그 중 가장 중요한 광촉매분야에 대해서 연구하고자 한다. 이번 연구에서는 기존의 광촉매를 대체할 물질로서 ITO를 제시하고 조성방법으로서 졸겔 연소법을 사용하였다. 최종적으로 파우더의 소결조절하여 생산된 ITO파우더의 특성을 관찰하였고, 20~30nm급의 ITO파우더 이용한 염료감응형 태양전지(DSCs)를 제작하여 광전특성을 알아보았다

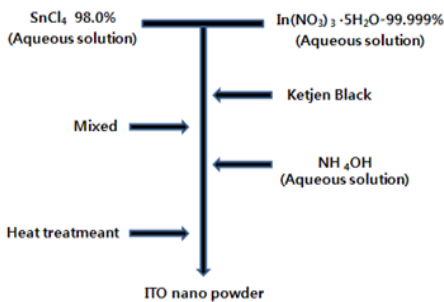
2.2 ITO 나노 파우더의 특성분석



<그림 2>. ITO 나노 파우더의 열분석 결과

본 연구에서는 졸겔연소법을 사용한 ITO 파우더 제작시에 건조된 gel을 열분석을 통해 관찰하였다. 그림. 2는 건조된 gel의 TG열분석 그래프를 보여준다. 그림에서 관찰 할 수 있듯이 300°C~500°C 부분에서 급격한 Weight 감소를 확인 할 수 있는데 이는 첨가물로 들어간 Ketjen Black이 소결과정에서 없어짐으로 인한 변화라는 것을 확인할 수 있다. 보통에 연소법들은 열에 대해 아주 급격한 반응을 보이는데 반해 졸겔 연소법은 첨가물로 들어간 Ketjen Black으로 인해 급격한 반응을 보이지 않는 것을 확인할 수 있었다.

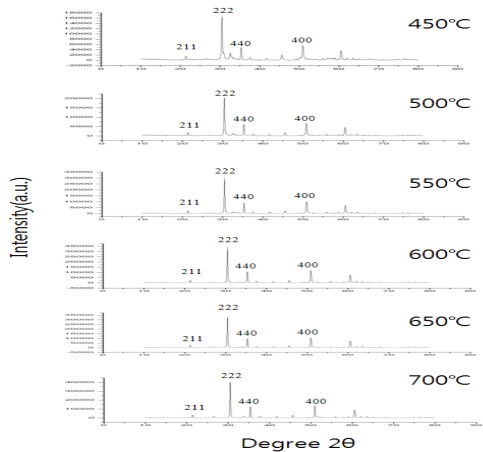
2. 본 론



<그림 1>. 졸겔 연소법을 이용한 제작공정

2.1 졸겔 연소법을 이용한 ITO 나노 파우더의 조성

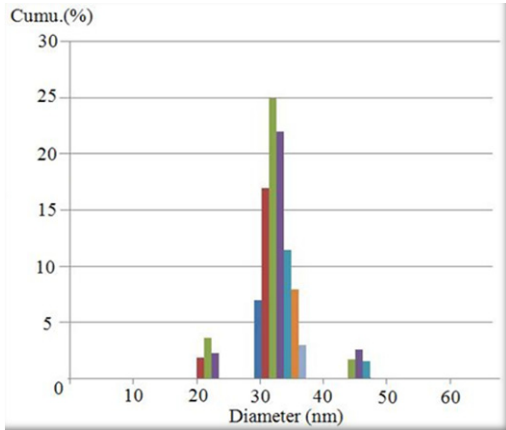
ITO 나노 파우더의 조성물질로서 SnCl₄(98.0%), In(NO₃)₃·XH₂O(99.999%), NH₄OH 등이 사용되었고, (Aldrich 제품) 촉매제로서 Ketjen Black(Internation Company 제품)이 사용되었다. 그림. 1은 졸겔 연소법의 전체과정을 표시하였다. 먼저 증류수 20ml에 SnCl₄(98.0%) 0.648g과 In(NO₃)₃·XH₂O(99.999%) 4.752g을 10분간 교반시킨다. 다공성을 만들기 위해 Ketjen Black을 0.4g 첨가한 후



<그림 3>. ITO 나노 파우더의 XRD Patterns

2.3 ITO 나노 파우더의 결정관찰

다음으로 그림. 3은 ITO 나노 파우더의 XRD분석 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 SnO₂의 회절각인 25.6° (2θ), 35.5° (2θ) 부근에서 peak값을 나타내고 있다. 또한 3개의 중요한 peak값을 확인 할 수 있는데 <222>, <400>, <440>이 3개의 배향면을 통해 In₂O₃성분을 확인 할 수 있다. 소결온도가 높아짐에 따라 peak값들 또한 증가하는 것을 확인 할 수 있는데 이는 입자성장과 소결온도간의 상관관계를 보여주는 것이다.

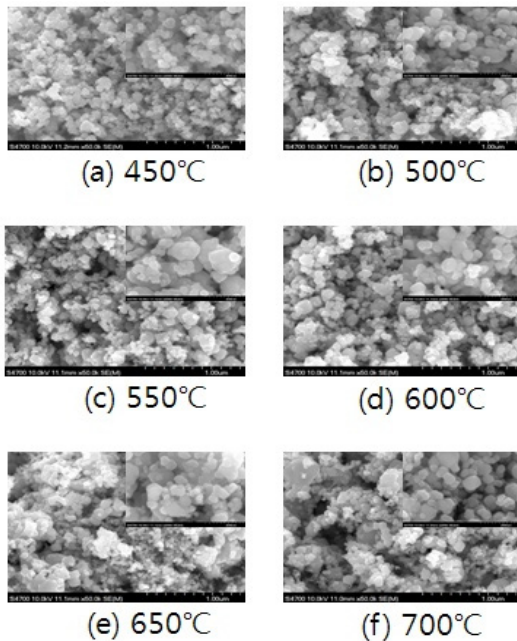


〈그림 4〉. ITO 나노 파우더의 FE-SEM 측정결과

〈표 1〉. ITO 나노 파우더의 zeta-potential 분석

Sample	Polydispersity	Diffusion Const (cm ² /sec)	Mean particle diameter(nm)
S ₄₅₀	2.697e-001	1.5545e-008	25.2
S ₅₀₀	2.394e-001	1.7583e-008	35.6
S ₅₅₀	2.588e-001	1.4547e-008	35.8
S ₆₀₀	2.511e-001	1.5342e-008	83.1
S ₆₅₀	2.620e-001	1.5431e-008	102.3
S ₇₀₀	2.738e-001	1.3663e-008	150.2

그림. 4 는 ITO 나노 파우더의 입자 크기 측정을 위한 Zeta-potential 분석결과를 나타내고 있다. 표.1 에서 소결온도가 상승함에 따라 입자 크기 또한 25nm에서 150nm까지 증가함을 알 수 있다.



〈그림 5〉. ITO 나노 파우더의 FE-SEM 사진

그림. 5는 ITO 나노 파우더의 FE-SEM 분석 결과로서 550°C에서 소결 처리한 샘플의 경우 입자 평균 사이즈가 35nm로서 입자간 성장이가 가장 균일하게 되었다는 것을 그림. 5(c)를 통해 확인할 수 있다. 반면 700°C에서 소결처리한 샘플의 경우 입자성장 뿐만 아니라 상대적으로 열에 약한 인듐에 의해 입자들이 제대로 성장하지 못하고 여러 입자가 뭉쳐져 비약적으로 커진 입자들이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

〈표 2〉. ITO 나노 파우더의 BET 측정결과

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Total pore volume(cm ³ /g)	Mean pore diameter(nm)
S ₄₅₀	320	0.25	9
S ₅₀₀	285	0.24	21
S ₅₅₀	289	0.24	22
S ₆₀₀	220	0.23	30
S ₆₅₀	150	0.22	45
S ₇₀₀	90	0.22	78

다음 표2는 ITO 나노 파우더의 Surface Area Analyzer (BET) 측정결과를 나타내고 있다. 표에서와 같이 소결온도가 증가함에 따라 비표면적은 줄어들지만 입자간 평균 거리는 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 특성을 보이는 이유는 소결온도가 증가함에 따라 입자사이저 또한 증가하므로 그로인해 접촉면적은 상대적으로 감소하게 되는 결과를 가져 온다. 또한 접촉면적의 감소는 단위 면적당 입자들 간의 공극이 넓다는 것을 의미 한다. 하지만 650°C이후부터는 입자들이 서로 뭉쳐 딱진 형태가 많이 있기 때문에 이로 인해 정확한 비표면적과 공극을 측정하기가 어렵다.

3. 결 론

본 연구에서는 졸겔 연소법을 사용하여 나노급의 ITO 파우더를 조성해 보았다. 실험과정에서 소결온도를 조절하여 파우더의 입자사이저를 조절하였고 Ketjen Black을 사용하여 ITO 파우더에 다공성과 결정구조를 조절하였다. 최종적으로 550°C에서 소결처리한 샘플에서 평균 입자사이저가 35nm, 입자간 평균거리가 22nm인 아주 균일한 ITO 파우더를 제작 할 수 있었다. 본 연구에서 가장 큰 성과는 졸겔 연소법을 통한 공정과정에서 소결온도와 파우더 입자들 간의 상관관계를 규명 할 수 있었고 소결온도를 조절함으로써 산화물 반도체 파우더 제작 시 입자들의 결정구조, 구조적 특성 및 입자의 크기와 입자간 사이저를 조절 할 수 있다는 것이다. 이러한 연구 결과를 통하여 반도체산화물의 응용 범위를 다른 영역으로 넓히고 발전시킬 수 있을 것이라 판단된다.

[참 고 문 헌]

[1] Sung-Min Kim, Kyung-Han Seo, Joon-Hyung Leea, Jeong-Joo Kim, Hee Young Lee, Jai-Sung Lee, "Preparation and sintering of nanocrystalline ITO powders with different SnO₂ content," Journal of the European Ceramic Society 26, pp. 73 - 80, 2006.
 [2] Bong-Chull Kim, Joon-Hyung Lee, Jeong-Joo Kim, "Effect of forming pressure on densification behavior of nanocrystalline ITO powder," Journal of the European Ceramic Society 27, pp. 807 - 812, 2007.
 [3] Wataru Kubo, Shingo Kambe, Shogo Nakade, Takayuki Kitamura, Kenji Hanabusa, Yuji Wada, and Shozo Yanagida, "Photocurrent-Determining Processes in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Ionic Gel Electrolytes," J. Phys. Chem. B107, pp. 4374-4381, 2003.
 [4] Yosuke Fukai et al., "Highly efficient dye-sensitized SnO₂solarcellshavingsufficientelectrondiffusionlength," Electrochemistry Communications9, pp.1439-1443, 2007.
 [5] T. Bedja et al., "Preparation and Photoelectrochemical Characterization of Thin SnO₂Nanocrystalline Semiconductor Films," J.Phys.Chem.98, pp.4133-4140, 1994.