

# 나노 다공질 구조의 이산화티타늄 박막 제작과 광전변환 특성 고찰

論 文

58-2-16

## Synthesis of Nanoporous TiO<sub>2</sub> Materials Using Sol-gel Combustion Method and Its Photovoltaic Characteristics

許鍾賢\*·成烈汶\*

(Jong-Hyun Heo · Youl-Moon Sung)

**Abstract** - In this work, nanoporous TiO<sub>2</sub> powder was fabricated using Ketjen black, and applied in photovoltaic device based on the Dye-sensitized Solar Cells (DSCs). TiO<sub>2</sub> powder was fabricated using Ti-isopropoxide and 2-propanol by sol-gel combustion method. For added 0~2g variable of Ketjen black, characteristic of porosity, size of particle and crystallite of obtained TiO<sub>2</sub> nano powder was investigated. The photovoltaic efficiency of the prepared DSCs was measured using TiO<sub>2</sub> film which prepared on each different heat treatment temperature(100°C~600°C) with paste of TiO<sub>2</sub> powder. The porosity and size in particle of TiO<sub>2</sub> powder made with Ketjen black 1g was influenced significantly effect to DSCs characteristic. Heat treatment at 500°C makes the better photovoltaic efficiency which around 6.11% ( $J_{sc}=13.35\text{mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}=0.73\text{V}$ ,  $ff=0.63$ ). The sol-gel combustion method was useful to DSCs fabrication.

**Key Words** : Dye Sensitized Solar Cells, TiO<sub>2</sub>, Sol-gel Combustion method, Ketjen black, Photovoltaic efficiency

### 1. 서 론

현재 인류는 석유와 같은 화석연료를 주 에너지원으로 사용해 왔다. 화석연료가 주 에너지원이 될 수 있었던 이유는 풍부한 양과 낮은 가격 때문이다. 하지만 급속한 문명의 발전으로 석유와 같은 화석연료는 매장량에 한계를 보이고 있고, 연소 할 때마다 이산화탄소와 아황산가스와 같은 대기 오염물질을 발생시켜 환경오염의 주범이 되고 있다. 미래의 에너지 문제와 환경문제를 극복할 수 있는 신재생 에너지원으로써 태양에너지, 풍력, 수력과 같은 에너지원의 개발이 중요시 되고 있다[1]. 태양에너지를 이용한 신재생 에너지원으로 태양전지는 갈수록 그 중요성을 더해가고 있다.

최근 낮은 단가로 제조 가능한 태양전지에 대한 필요성이 절실히 요구되고 있고, 이 중 나노입자를 이용하는 염료 태양전지가 많은 주목을 받고 있다. 현재 단위 셀 효율 10% 수준에 도달한 것으로 보고되고 있는 염료 태양전지[2, 3]는 실리콘 계와 비교하여 공정과정의 단순화와 저가의 재료를 사용하여, 매우 낮은 가격(약 1/3배)에 제작이 가능하며, 다양한 응용가능성을 지니고 있는 것으로 보고되어[4], 국내뿐만 아니라 세계적으로 많은 관심을 받고 있다.

염료 태양전지에서 염료를 흡착할 수 있는 전극소재는 밴드 갭의 에너지가 큰 반도체 나노결정(직경 15nm~20nm) 산화물을 사용한다. 나노 크기의 물질을 사용하는 이유는 입

자 크기 감소에 의한 비표면적의 증가로 보다 많은 양의 염료분자를 흡착시킬 수 있기 때문이다. 표면적(surface area), 결정성(crystallinity), 입자크기(average particle size), 형태(morphology), 그리고 다공질(porosity)을 조절하는 기술은 염료 태양전지에서 매우 중요한 연구 분야 중의 하나로 주목받고 있다.

나노 반도체 산화물 중 가장 좋은 효율을 보이는 물질은 TiO<sub>2</sub>로 알려져 있는데, TiO<sub>2</sub>의 상(phase) 중에서도 저온에서 안정한 아나타제(Anatase)상이 고온에서 안정한 루타일(Rutile)상 보다 더 좋은 효율을 보이는 것으로 잘 알려져 있다[5, 6]. 그리고 종래의 나노 TiO<sub>2</sub>는 대부분 수열법[7]에 의해서 합성되었다. 그러나 유기 용매의 양에 비해서 생산되는 TiO<sub>2</sub>의 양이 적고 반응시간도 긴 편이기 때문에 수열법은 대량생산에 적합하지 않다. 이에 비해 졸겔(Sol-gel)법은 수열법의 단점을 보완할 수 있는 유용한 방법으로서, 반응물이 매우 고르게 분포하며 합성된 파우더(Powder)의 크기가 균일한 장점을 가지고 있다. 그러나 일반적인 졸겔법으로 TiO<sub>2</sub>를 합성하게 되면 100 nm 이상의 입자의 사이즈가 얻어져서 15-20 nm 크기의 입자가 요구되는 염료 태양전지에 적용하기는 곤란한 점이 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위해서, 졸의 형성 단계에서 연소가 가능한 카본 블랙(Carbon black)[8] 계통인 케텐 블랙(Ketjen black)을 첨가하여, 결정이 형성되는 과정에서 Ketjen black의 연소에 의한 입자 크기의 성장을 막아주는 졸겔 연소법[9]을 도입하였다. 그리하여 졸겔 연소법을 통해 염료 태양전지용 나노 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub> 재료를 제작하고, TiO<sub>2</sub>의 다공질 구조를 효율적으로 제어하고자 주요 공정변수로서 Ketjen black의 첨가량과 열처리

\* 準 會 員 : 경성대학교 전기전자공학과 석사과정

† 교신저자, 正 會 員 : 경성대학교 전기전자공학과 부교수

E-mail : ymsung@ks.ac.kr

接受日字 : 2008年 12月 9日

最終完了 : 2009年 1月 2日

온도 조건을 도입하였다. 그리고 이러한 조건 하에서 제작된 나노 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub> 재료의 제반 물성적 특성을 분석함과 동시에, 최적의 조건 하에서 얻어진 나노구조의 TiO<sub>2</sub>를 베이스로 염료 태양전지를 직접 제작하여, 광전변환 특성에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

TiO<sub>2</sub> 분말(powder)의 제작은 졸겔 연소법을 이용하여 제작되었으며, 제작 공정의 전체 흐름도는 그림 1에 나타내었다. 먼저, Ti-isopropoxide (Junsei chemical Co., Ltd)와 2-propanol (99.5%)을 교반시킨다. 그 후에 TiO<sub>2</sub>의 다공질 특성을 위해 첨가물로써 Ketjen black (EC 300J: Mitsibish Chem. Co., Ltd)을 첨가시킨 후, 3가지 물질이 잘 섞이도록 충분한 시간을 교반시켜준다. 다음, 염기성 촉매용액인 Ammonium Hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) aqueous solution (Samchun pure chem. Co., Ltd)을 주기적으로 한 방울씩 떨어뜨려 용액을 겔상태로 변화시켰다. 제작된 겔상태의 TiO<sub>2</sub>는 건조기에서 120℃의 온도로 120분 동안 건조시킨 후 가열로에서 500℃의 온도로 150분 동안 열처리되었다. 생성된 고체의 결과물을 분말 형태로 만들어 줌으로써 졸겔법을 이용한 TiO<sub>2</sub> nano-powder가 제작이 완성된다.

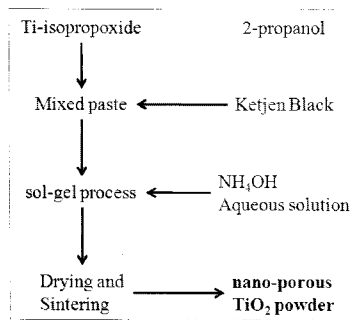


그림 1 나노 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub>의 제작 공정  
Fig. 1 Synthesis procedure of nanoporous TiO<sub>2</sub>

표 1 나노 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub> 제작 조건  
Table 1 Synthesis condition of nanoporous TiO<sub>2</sub>

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Ti-isopropoxide(ml)	10	10	10	10	10	10	10
2-propanol(ml)	50	50	50	50	50	50	50
Ketjen black(g)	0	0.3	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0
NH <sub>4</sub> OH aqueous solution(ml)	15	15	15	15	15	15	15

본 실험에서는 제작된 TiO<sub>2</sub>의 다공질 특성을 조사하기 위하여 Ketjen black의 첨가량을 표 1과 같은 조건으로 첨가하여 제작 실험을 수행하였다. 이렇게 하여 완성된 나노 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub> 분말을 대상으로, 결정구조 및 물성 특성을 고찰하기 위하여 X-ray Diffraction (XRD; Rigaku

Co., D/max 2100H, Japan)를 사용하여 회절각(2θ) 20°~80° 범위에서 회절 분석을 하였으며, 입자의 형상(particle morphology)과 크기 등을 조사하고자 Field Emission Scanning Electron Microscope System (FE-SEM; FEI Co., Quanta 200 FEG)을 이용하여 관측하였다. 그리고 최적의 조건에서 TiO<sub>2</sub> 분말과 TiO<sub>2</sub> paste를 만든 후, 이를 베이스로 하여 염료 태양전지 (크기: 5mm×5mm)를 직접 제작하여, 광전변환 효율을 측정하였다. 셀 제작 시, 투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide; TCO) 유리 기판에 10μm 두께의 균일한 TiO<sub>2</sub> 층을 도포하고자 스크린 프린팅 공정을 도입하였으며, 셀의 전류-전압 특성곡선, 변환효율 등의 광전변환 특성은 광원 AM 1.5에서 2400 Sourcemeter (KEITHLEY Co. Ltd)를 사용하였다. 셀 제작에 대해서는 3장에 상세히 기술하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 나노 다공질 구조 TiO<sub>2</sub>의 제작 및 특성

그림 2는 Ketjen black의 첨가량에 따른 TiO<sub>2</sub> 분말의 표면 특성을 조사하고자 관측한 FE-SEM 사진이다. Ketjen black의 양이 증가함에 따라 분말의 다공질이 향상됨을 알 수 있었다. Ketjen black의 첨가량은 졸겔 공정과 함께 TiO<sub>2</sub> 분말의 제작과정에 있어서 입자의 크기에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 Ketjen black 첨가량은 표 1과 같이 0~2g의 범위에서 실험을 진행하였지만, Ketjen black의 성분을 제거하기 위한 겔의 열처리 과정에서 그 양이 많아지면 열처리의 시간이 길어진다. 그러므로 열처리 시간을 일정한 조건으로 유지하기 위해서는 열처리 온도를 증가 시켜야 하는데, 열처리 온도의 증가 시, TiO<sub>2</sub> 성분이 아나타제(anatase)가 아닌 루타일(rutile)로의 변화가 일어나는 것을 피하기 위해 온도를 증가시키지 않고, 시간을 늘리는 방법으로 실험을 수행하였다. 열처리 시간은 Ketjen black이 가장 많이 첨가된 2g에서 Carbon이 완전히 제거되는 시점까지를 기준으로 하였다. 500℃의 경우 210분간 열처리 하였으며, 그 외의 조건은 일정하게 유지하였다.

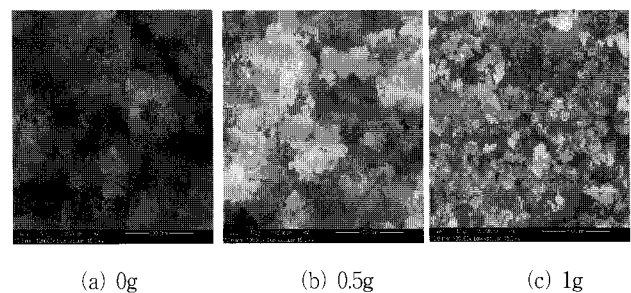


그림 2 Ketjen black 첨가량을 달리하여 제작된 나노 다공질 구조 TiO<sub>2</sub> 분말의 FE-SEM 관측 사진  
Fig. 2 FE-SEM images of nanoporous TiO<sub>2</sub> powder with various Ketjen black proportion

제작된 TiO<sub>2</sub>의 특성 변화는 먼저 XRD분석을 통하여 고찰하였으며 그림 3에 그 결과를 나타내었다. 여기서는 Ketjen black의 첨가량을 0~2g의 범위로 각각 달리하여 얻어진 TiO<sub>2</sub> 분말에 대한 XRD결과를 나타내고 있다. 각각의 샘플들은 소결온도 500℃에서 210분간 열처리하여 Carbon 성분을 완전히 제거한 후 분석되었다. 그림에서 알 수 있듯이 통상의 TiO<sub>2</sub> 아나타제와 같은 25.4°(2θ)의 회절 각에서 피크 값을 나타내고 있으나, Ketjen black 첨가량 2g의 TiO<sub>2</sub> 분말에서는 다소 변형된 25.6°(2θ)의 회절 각에서 피크 값이 나타남을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터, 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub> 분말의 제작에 있어서 Ketjen black 함유량은 1g이 가장 최적임을 알 수 있었다.

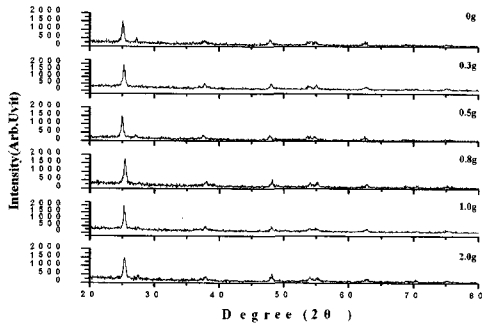
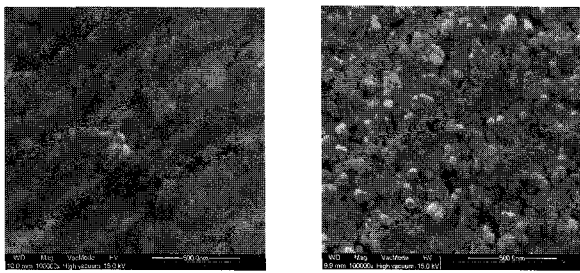


그림 3 Ketjen black 함량을 변수로 제작된 나노 다공질 구조 TiO<sub>2</sub> 분말의 XRD 분석 결과

Fig. 3 XRD patterns of nanoporous TiO<sub>2</sub> powder with various Ketjen black proportion



(a) 열처리 전 (b) 열처리 후

그림 4 TiO<sub>2</sub> 박막의 열처리 전후의 FE-SEM 사진

Fig. 4 FE-SEM images of nanoporous TiO<sub>2</sub> with/without heat-treatment.

나노 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub>를 제작하기 위해 앞서 언급한 Ketjen black의 함량과 더불어 열처리 공정을 제작 변수로 설정하여 최적의 공정조건을 구하였다. 그림 4에서는 열처리 온도를 달리하여 나노 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub>를 제작하여 그 특성을 고찰한 결과로서, 열처리 전과 열처리 후의 TiO<sub>2</sub> 샘플의 표면 Morphology를 FE-SEM을 통해 관측한 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, 열처리를 하기 전에 비해 열처리 후의 TiO<sub>2</sub> 입자들이 서로 간에 유착 현상을 보이며 다공질 또한 개선되는 것으로 확인되었다. 그러므로 상기의 결과는 열처리 공정에 의해서 TCO층과 TiO<sub>2</sub>입자 간의 전기적 Necking이 향상되어 셀 내의 광전변환 경로 상

에서 전자의 이동이 효율적으로 진행되는데 기여할 수 있음을 알 수 있다. 그런데, 최적의 열처리 조건을 FE-SEM 사진의 판독으로써 구분하기에는 다소 무리가 있었기에, 본 연구에서는 직접 Dye-sensitized Solar Cells(이하 DSCs) 샘플을 제작하여 셀의 광전변환 효율을 측정함으로써 열처리의 최적 조건을 구하였다.

### 3.2 Nanoporous TiO<sub>2</sub>-based Dye-sensitized Solar Cells 제작 및 특성

Ketjen black 첨가량만을 변수로 하였을 경우 다공질 특성이 가장 우수하였던 Ketjen black 1g의 조건에서 얻어졌던 TiO<sub>2</sub> 분말을 베이스로 하여, TiO<sub>2</sub> paste를 제작한 후, 그림 5와 같이 DSCs sample (크기: 5mm×5mm)을 직접 제작하였다. 앞서 언급한 바와 같이, 셀 제작에 있어서 FTO 유리 기판에 10μm두께의 TiO<sub>2</sub> 박막을 균일하게 도포하기 위해 스크린 프린팅 공정을 도입하였으며, TiO<sub>2</sub> 박막의 열처리 온도조건을 각각 달리하여 DSCs의 변환 효율 특성이 최대가 되는 최적의 열처리 온도를 조사하였다. 그리고 DSCs용 광전극은 다음과 같은 공정으로 제작되었다. TiO<sub>2</sub>가 도포된 FTO 유리기판을 120℃에서 30분간 건조시킨 뒤, 가열로에서 100℃~600℃의 범위에서 각각의 온도 조건을 달리하여 30분간 열처리하였다. 열처리된 샘플들은 N719 염료에 24시간동안 흡착시켰다. 상대전극은 Pt(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O)을 스펀코터(Spin coater)를 이용하여 FTO glass에 도포한 뒤, 450℃에서 30분간 열처리하여 제작하였다. 이렇게 제작된 광전극과 상대전극은 전해질 주입 후 실링(Sealing)처리되어 최종 샘플이 완성되었다.

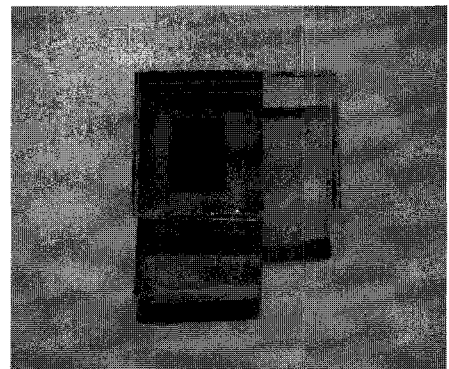


그림 5 제작된 DSCs 샘플의 예 (크기: 5mm×5mm)

Fig. 5 Example of prepared DSCs sample (5mm×5mm size)

이렇게 제작된 DSCs는 100mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 의 조건으로 상온에서 측정되었으며, 그림 6과 7은 DSCs의 열처리 온도에 따른 광전변환 특성 결과를 나타내고 있다. 그림 6에서 500℃의 열처리 온도에서 제작된 셀이 가장 좋은 전류-전압 특성곡선을 보였으며, 측정된 광전변환 효율은 6.11±1%로써 가장 높은 값을 나타내고 있다. 이 때, 비교적 높은 효율을 보이는 셀의 단락전류밀도( $J_{sc}$ ), 개방전압( $V_{oc}$ ) 그리고 형상인자( $\eta$ )는 각각 13.35mA/cm<sup>2</sup>, 0.73V, 0.63인 것으로 나타났

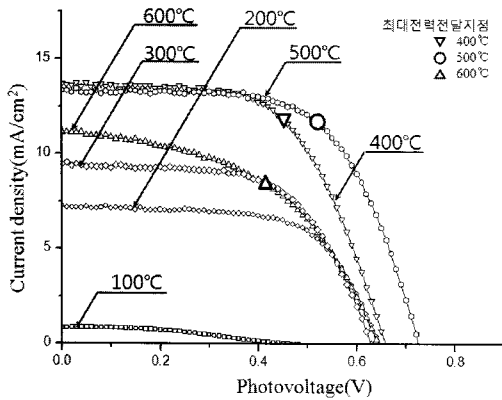


그림 6 열처리 온도에 따른 DSCs의 전류-전압 특성 곡선  
 Fig. 6 I-V characteristics of DSCs for various heat-treatment temperatures

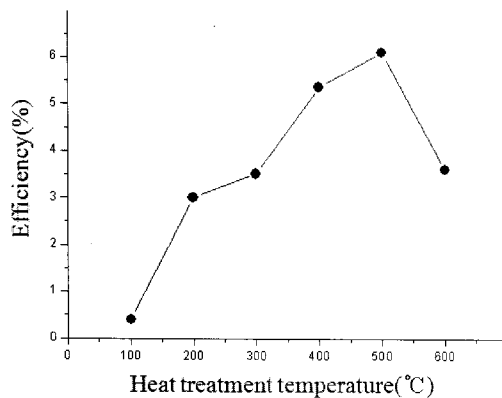


그림 7 열처리 온도에 따른 DSCs 효율  
 Fig. 7 Photovoltaic efficiency of DSCs for various heat-treatment temperatures

다. 그리고 열처리 온도에 따른 광전 변환 효율을 비교하기 위하여 그림 6의 I-V 특성 곡선에서 표기된 최대전력전달 지점에서 구해진 DSCs의 광전 변환 효율을 그림 7에 나타내었다. 열처리 온도 500°C 이하에서는 온도가 높아질수록 DSCs의 성능도 향상되지만, 그 이상의 온도에서는 셀의 성능이 다시 저하하는 것으로 나타났다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 앞의 그림 3의 XRD 분석결과에 의하면, TiO<sub>2</sub>의 열처리 과정에서 저온에서는 주로 아나타제상의 구조로 형성되는데 반해, 500°C 이상의 열처리 조건에서는 상구조가 루타일로 변화하게 됨을 알 수 있었다. 앞서 언급한 바와 같이, 아나타제상의 입자들은 구형의 입자가 매우 조밀하게 채워진 구조를 가지는 반면, 루타일상의 입자들은 막대형 모양의 입자가 불규칙적인 구조를 이루게 되는데, 아나타제상의 입자 구조가 루타일상의 입자 구조에 비해 비 표면적이 훨씬 크기 때문에 단위 부피당 더 많은 염료분자가 흡착할 수 있다. 그러므로, TiO<sub>2</sub>의 입자구조가 아나타제상으로 유지되면서 TCO층과의 전기적 Necking을 최적화할 수 있는 열처리 온도가 DSCs 성능을 최대로 할 수 있는 최적조

건에 해당함을 알 수 있었고, 본 연구에서는 500°C가 최적의 열처리 온도인 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 도전성 카본계의 일종인 Ketjen black 소재를 도입하여 졸겔 연소 공정 법에 의해 나노 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub> 광 전극 재료를 제작하고, 이를 베이스로 하는 DSCs 광전변환 소자를 직접 제작하여, 광전변환의 제반 특성들에 대하여 고찰하였다. 특히 나노 다공질 구조를 얻기 위한 공정변수로서 Ketjen black의 첨가량과 열처리 온도를 설정하여, 각각의 제작 조건에 대해 얻어진 결과물들에 대한 실험적 고찰이 행해졌다. 실험 결과, Ketjen black의 첨가량 1g과 열처리 온도 500°C의 조건에서 제작된 DSCs 샘플에서 최대의 광전변환 효율 6.11% ( $J_{sc}=13.35\text{mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}=0.73\text{V}$ ,  $\text{ff}=0.63$ )가 얻어졌다. 상기의 조건에서는 나노 다공질 구조의 TiO<sub>2</sub>층이 아나타제상을 유지하면서 TCO층과의 전기적 Necking이 최적화되는 것임을 알 수 있으며, 본 실험에서 도입된 Sol-gel 연소 법은 DSCs의 제작에 매우 유용한 공정법임을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, H. Keppner, "Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells", Science vol. 285, no. 5428, pp. 692-698, July 1999.
- [2] B. O. Regan, M. Grätzel, "A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", Nature, vol. 353, pp. 737-740, October 1991.
- [3] Hee-Je Kim, et. al., "A Study of the Photo-Electric Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Under Lower Light Intensity", Journal of Electrical Engineering & Technology, vol. 2, no. 4, pp. 513-517, December 2007.
- [4] Youl-Moon Sung, Toshifumi Yuji, "Surface Treatment of TiO<sub>2</sub> Films by Pulse Plasma for Dye-Sensitized Solar Cells Application", IEEE Transactions on plasma science, Vol.35, No.4, pp1010-1013, August 2007.
- [5] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, "Comparison of Dye-Sensitized Rutile-and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells", J. Phys. Chem. B vol. 104, no. 38, pp.8989-8994, September 2000.
- [6] Man-Gu Kang et al., "A New Ionic Liquid for a Redox Electrolyte of Dye-Sensitized Solar Cells," ETRI Journal, vol. 26, no. 6, pp. 647-652, December 2004.
- [7] Uchida Satoshi, Tomiha Miho, Masaki Naruhiko, "Hydrothermal Synthesis of Titania Nano Colloids to Dye-sensitized Solar Cell", Function & Materials, vol. 23, no. 6, pp. 51-57, 2003.
- [8] Youl-Moon Sung, "Carbon Nanotube Synthesis using Magnetic Null Discharge Plasma Production

Technology", Journal of Electrical Engineering & Technology, vol. 2, no. 4, pp. 532-536, December 2007.

- [9] Chi-Hwan Han, et. al., "Synthesis of indium tin oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO) nano-powder by sol-gel combustion hybrid method", Material Letter (Elsevier) vol. 61, no. 8-9, pp. 1701-1703, August 2007.

### 감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2007-000-20932-0)

## 저 자 소 개



### 허 종 현 (許 鍾 賢)

1983년 12월 24일생. 2008년 경성대학교 공과대학 전기전자공학과 졸업(학사). 현재 2008년 경성대학교 대학원 전기전자공학과 재학(석사).

Tel & Fax : 051-624-5980

E-mail : jhheo@ks.ac.kr



### 성 열 문 (成 烈 汶)

1966년 11월 2 일생. 1992. 2 부산대학교 전기공학과 졸업(학사). 1994. 2 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996.8 동대학교 대학원 졸업(공학박). 1998. 7 큐슈대학 Post-doc.(한국과학재단지원). 1999.7 큐슈대학 조수. 2006. 2 미야자키대학 전기전자공학과 조교수. 현재 경성대학교 전기전자공학과 부교수. 관심분야: 에너지 재료 및 응용

Tel : 051-620-4777

E-mail : ymsung@ks.ac.kr