

졸겔 연소법을 이용한 염료감응 태양전지용 나노 다공질 구조 TiO₂ 제작

論 文
58-2-17

Synthesis of Nanoporous TiO₂ Materials for Dye-sensitized Solar Cells Application Using Sol-gel Combustion Method

韓 治 煥* · 成 烈 汶†
(Chi-Hwan Han · Youl-Moon Sung)

Abstract - Nano-porous TiO₂ powder was fabricated using Acetylene black, applied photovoltaic device based on the Dye-sensitized Solar Cells (DSCs) was investigated experimentally. TiO₂-powder was fabricated using Ti-isopropoxide and 2-propanol by sol-gel combustion method. For cases of variable Acetylene black, characteristic of porosity, size of particle and crystallite of obtained TiO₂ nano-powder was investigated. The photovoltaic efficiency of the prepared DSCs was measured using TiO₂ film which prepared on each different heat treatment temperature(400°C~700°C) with paste of TiO₂ powder. The porosity and size of particle of TiO₂ powder made with Acetylene black 0.4g was influenced significantly effect to DSCs characteristic. Heat treatment at 500°C makes the better photovoltaic efficiency which 5.02%($J_{sc}=11.79\text{mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.73\text{V}$, $\eta=0.58$). The sol-gel combustion method was useful to DSCs fabrication.

Key Words : Dye-sensitized Solar Cells, Acetylene black, TiO₂, Photovoltaic efficiency, Sol-gel combustion method

1. 서 론

현재 전 세계의 에너지 소비량은 약 3×10^{20} J에 달하고 있다. 그 중 태양, 풍력, 수소 등의 재생 가능한 에너지원은 약 14% 정도이고, 나머지 대부분은 화석 연료에 의존하고 있다. 그리고 최근의 불안정한 국제 유가 및 경제 정세는 신 재생 에너지 기술과 이를 기반으로 하는 신 성장 동력의 개발을 절실히 요구하고 있다. 그 중 태양광 에너지 분야는 전 세계적으로 그 필요성을 공감하고 있고, 향후 막대한 시장형성이 예상되고 있다.

염료감응 태양전지(Dye-sensitized Solar Cells; DSCs)는 나노기술과 광전변환 기술이 융합된 초저가, 고효율이며 반투명성에 Flexible한 이점을 살릴 수 있어, 전 세계적으로 관심이 집중되고 있다[1, 2, 3]. 현재에는 10% 수준의 높은 변환 효율이 보고되고 있고[4, 5], 변환 효율 향상과 더불어 내구성 향상, 고체형이나 겔형 등의 상업화를 지향하는 결과들이 보고되고 있다. 최근에는 ITO-PET 필름 위에 TiO₂를 소결시킨 필름형 염료 태양전지나, 대면적 모듈에 이르기까지 시작품들이 선보이고 있다[1, 6]. 게다가 염료감응 태양전지는 기존의 pn접합형 태양전지와는 달리, 광 에너지를 일단 화학 에너지로 변환시킨 다음에 전기 에너지로 변환시키는 독특한 반응 기구를 가지고 있기 때문에 2차 전지와는 일체형 구조 또한 가능하다는 장점이 있다[7].

일반적으로 염료 태양전지의 구성요소는 크게 투명전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO) 유리, 나노 TiO₂, 염료, 전해질, 백금촉매를 도포한 TCO 유리이다. 여기서 나노 TiO₂는 염료 태양전지의 효율을 좌우하는 핵심재료 중의 하나인데, 종래의 나노 TiO₂는 대부분 수열법[8]에 의해서 합성되었다. 하지만 유기 용매의 양에 비해서 생산되는 TiO₂의 양이 적기 때문에 대량생산에 적합하지 않다. 이에 비해 졸겔(Sol-gel)법은 수열법의 단점을 보완할 수 있는 유용한 방법으로서, 반응물이 매우 고르게 분포하고 크기가 균일한 장점을 가지고 있다. 하지만 일반적인 졸겔법으로 TiO₂를 합성하게 되면 입자의 사이즈가 커서(100 nm 이상), 입자 크기 15-20 nm 범위를 요구하는 염료 태양전지에 적용하기 곤란하다.

본 연구에서는 이러한 단점을 개선하기 위해, 졸의 형성 단계에서 연소가 가능한 카본 블랙(Carbon black)[9] 계통인 아세틸렌 블랙(Acetylene black)을 첨가하여, 결정이 형성되는 과정에서 아세틸렌 블랙의 연소에 의한 입자 크기의 성장을 막아주는 졸겔 연소법[10]을 새롭게 고안하였다. 그리하여 이 방법에 의해 나노 구조의 TiO₂를 제작하고, 졸겔 연소법의 공정조건에 따른 TiO₂의 나노구조 특성과 최종적으로 제작된 염료 태양전지의 광전변환 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

그림 1에 아세틸렌 블랙을 적용한 졸겔 연소법의 개념을 나타내었다. 아세틸렌 블랙을 적용한 졸겔법의 장점은 합성이 상대적으로 고온(400-700°C)에서 이루어지기 때문에,

* 正 會 員 : 한국에너지기술연구원 선임연구원
† 교신저자, 正 會 員 : 경성대학교 전기전자공학과 부교수
E-mail : ymsung@ks.ac.kr
接受日字 : 2008年 12月 10日
最終完了 : 2009年 1月 2日

합성된 파우더의 결정성이 좋고, 아세틸렌 블랙이 결정의 성장을 막아 20 nm 이하 크기의 입자를 얻을 수 있으며, 매우 고른 입자 크기의 시료 제조가 가능하다. 본 연구에서는 Titanium isopropoxide를 출발물질로 하고, 암모니아수를 이용한 졸겔법에 아세틸렌 블랙을 첨가물로서 적용하였다. 합성을 위한 Titanium isopropoxide는 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였고, Acetylene black은 Chevron Phillips Chemical사로부터 구입하였다. 제작방법은 다음과 같다. 우선 7 ml의 Titanium isopropoxide를 20 ml의 isopropanol에 용해시킨 후, 0.4 g의 Acetylene black을 첨가하여 잘 섞어준다. 그 후 암모니아수를 한 방울씩 첨가하여 졸을 형성시킨다. 형성된 졸을 120°C로 가열하여 겔을 형성한 후, 400-700°C에서 4시간 동안 열처리하여 TiO₂ 시료를 합성한다. 합성된 TiO₂ 시료는 X-ray diffraction (XRD; Rigaku, Ultima Plus diffractometer D/Max 2000), Field emission scanning electron microscope (FE-SEM; Hitachi, S-4300), Thermal analyzer (STA; Scinco, STA S-1500), Nitrogen sorption method (Micromeritics ASAP 2010), UV - vis spectrophotometer (Lambda 2, Perkin Elmer) 등을 통하여 특성을 분석하였다.

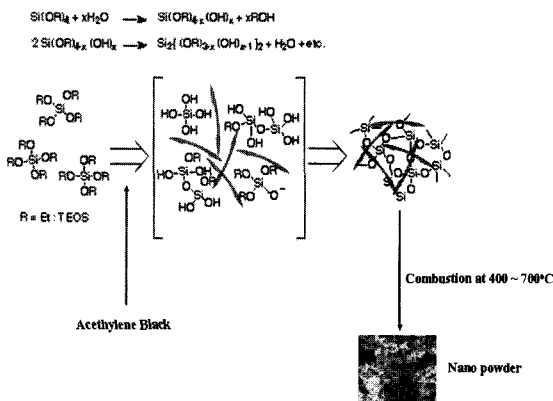


그림 1 아세틸렌 블랙을 적용한 졸겔 연소법의 개념
Fig. 1 Procedure of sol-gel combustion method with Acetylene black

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 졸겔 연소법으로 제작된 나노 TiO₂ 시료에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, 열처리 온도 400°C 조건에서부터 아나타아제 (Anatase) 구조의 TiO₂가 합성되었다. 열처리 온도를 600°C까지 증가하면 결정성이 좋아진다는 것을 피-크 세기의 증가로 확인할 수 있으며, 700°C에서는 결정이 아나타아제에서 루타일 (Rutile) 구조로 변환되는 것으로 나타났다.

제작된 나노 TiO₂에 대한 열분석 결과는 그림 3에 나타내었다. 100°C에서의 흡열 반응은 물의 증발에 의한 것으로 판단되며, 200-450°C에 있는 세 개의 발열 반응은 유기물의 연소에 의한 것으로 판단된다. 520°C의 큰 발열 피-크는 아세틸렌 블랙의 연소 반응에 의한 것으로 확인되었다. 아세틸

렌 블랙의 연소가 500°C에서 이루어진다는 사실은 열처리 온도별 시료의 색깔변화로도 확인할 수 있었다. 400°C에서 열처리한 시료의 경우, 아세틸렌 블랙이 연소되지 않아서 검은색을 띠는 반면, 500°C에서 4시간 동안 열처리한 시료의 경우 아세틸렌 블랙이 연소되어 하얀색을 띠었다. 즉, 첨가재로 사용한 아세틸렌 블랙은 500°C 열처리에서 완전 연소되면서 TiO₂의 다공질 구조형성에 기여하는 것으로 나타났다.

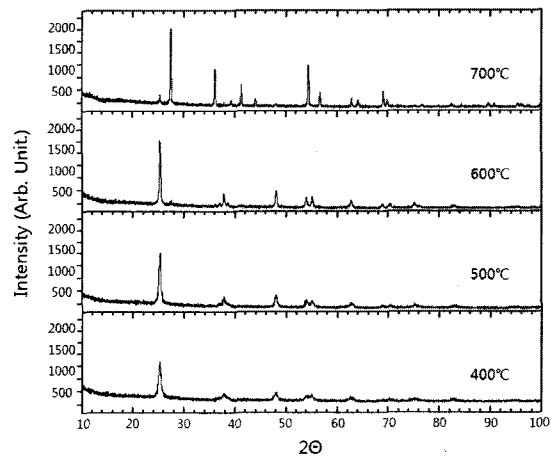


그림 2 제작된 TiO₂ 시료의 XRD 분석 결과.
Fig. 2 XRD pattern of TiO₂ samples prepared by sol-gel combustion method.

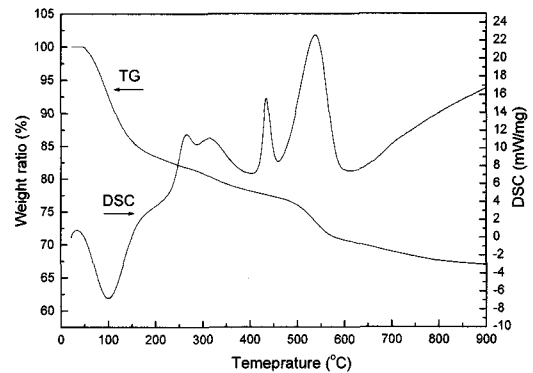


그림 3 제작된 TiO₂ 시료의 열분석 결과
Fig. 3 DSC properties of TiO₂ samples prepared by sol-gel combustion method.

그림 4는 시료의 SEM 분석결과이다. 염료 태양전지용 TiO₂의 경우 입자의 크기 및 비 표면적이 전지의 성능을 좌우한다. 대체로 15-20 nm 크기의 입자가 가장 좋은 효율을 나타낸다고 알려져 있다. 본 실험에서 얻어진 TiO₂의 경우 400-600°C에서 제작된 시료의 경우 15-20 nm 크기의 입자 분포를 SEM 관측을 통하여 확인할 수 있었다. 700°C의 경우, 입자의 크기가 성장하면서 40-200 nm 크기의 입자가 분포하는 것으로 나타났다.

BET 분석을 통하여 합성된 시료의 비 표면적을 측정하

고 그 결과를 표 1에 나타내었다. 비 표면적 측정 결과 400°C에서 합성한 시료의 경우 365.8 m²/g으로 상당히 넓은 비 표면적을 가지는 것으로 나타났다. 열처리 온도가 증가함에 따라 비 표면적은 급격히 감소하여 600°C에서 합성한 시료의 경우 97.6 m²/g의 비 표면적을 가지고 700°C에서 합성한 시료의 경우에는 5.9 m²/g이었다.

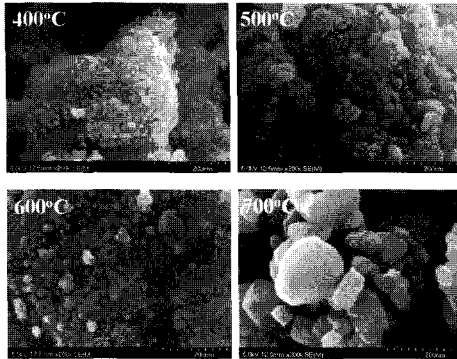


그림 4 열처리 온도에 따른 TiO₂ 시료의 SEM 결과
Fig. 4 SEM images of prepared TiO₂ samples for various heat-treatment temperatures

표 1 열처리 온도별 TiO₂ 시료의 비 표면적 측정 결과
Table 1 BET surface of prepared TiO₂ samples for various heat-treatment temperatures

열처리 온도 (°C)	400	500	600	700
비 표면적 (m ² /g)	365.8	242.7	97.6	5.9

합성된 파우더의 고체 UV-vis spectrum을 그림 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 400°C에서 합성된 시료의 경우 UV 영역뿐만 아니라, 가시광 전체에서 빛을 흡수하는 것으로 나타났다. 이는 연소되지 않고 일부 남아 있는 아세틸렌 블랙에 의한 것으로 사료된다. 500°C 이상에서 합성된 시료의 경우, 가시광 영역에서의 흡수는 관측되지 않았고, 합성 온도가 증가함에 따라서 UV 영역의 흡수 세기가 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 흡수세기의 증가는 입자의 크기의 증대에 기인하는 것으로 보인다.

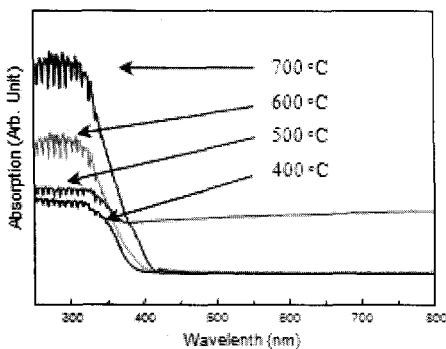


그림 5 열처리 온도별 TiO₂의 UV-vis 스펙트럼 분석 결과
Fig. 5 UV-vis spectra of prepared TiO₂ samples for various heat-treatment temperatures

이상의 결과로부터, 아세틸렌 블랙이 남아있지 않으며 입자의 크기가 20 nm 이하인 500°C 시료와 600°C 시료를 적용한 염료 태양전지를 제조하여 그 특성을 평가하였다. 염료 태양전지 제조과정은 다음과 같다. 1) 우선 TiO₂ 시료를 투명 전도성 (TCO) 기판에 코팅하기 위한 페이스트를 제조하였다. 합성된 시료 2.5g에 에탄올 50 ml를 첨가하여 60분간 초음파 처리한 후 분산시켰다. 여기에 에틸셀룰로오스 0.75 g을 첨가한 후, 35°C에서 60분간 초음파 처리하여 분산시키고, 터피놀 (Terpineol) 5 ml 첨가 후, 용매를 증발시켜 페이스트를 제조하였다. 2) 그리고 광전극을 제조하기 위해서 플루오린 텅 옥사이드(FTO)가 코팅되어 있는 투명전도성(TCO) 기판 위에 이산화티탄 코팅용 슬러리를 닥터 블레이드법으로 코팅한 후, 약 500°C의 온도에서 30분 동안 열처리하여 유기 고분자를 제외하고 나노 입자 산화물들 간의 접촉 및 충전이 이루어지도록 하여 약 8 μm 두께의 이산화티탄층이 형성된 전도성 투명기판을 제작하였다. 이렇게 형성된 전도성 투명기판을 0.2 mM 농도를 갖는 루테늄 디티오시아네이트 2,2'-비피리딘-4,4'-디카르복실레이트 염료 용액에 24시간 동안 침적시켜 염료를 흡착시켰다. 3) 다음 단계로서, 상대전극을 제조하기 위해서 플루오린 텅 옥사이드(FTO)가 코팅되어 있는 투명 전도성 기판(TCO) 위에 육염화백금산 (H₂PtCl₆)이 녹아있는 2-프로판올 용액을 떨어뜨린 후, 400°C에서 30분간 열처리하였다. 이어서 백금이 코팅된 상대전극과 염료가 흡착된 TiO₂가 코팅된 작업 전극을 서로 마주보도록 하여 SURLYN(Du Pont사 제조)와 핫 프레스를 이용하여 두 전극을 밀착시켰다. 4) 최종적으로 밀착된 두 전극 사이에 0.1M LiI, 0.05M I₂, 0.3M DMPII, 0.5 M 2-(디메틸아미노)-피리딘, 0.5 M 5-클로로-1-에틸-2-메틸이미다졸을 에틸렌카보네이트 3 ml와 감마부티로락톤 7 ml 혼합 용액에 첨가하여 제조한 전해액을 주입하여, 염료 태양전지를 완성하였다. 제작된 샘플 사진을 그림 6에 나타내었다.

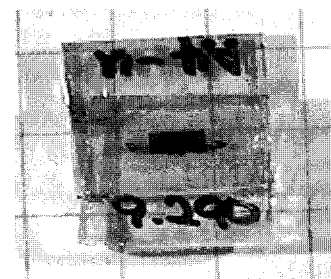


그림 6 제작된 염료 태양전지
Fig. 6 Prepared DSCs sample

그림 7에서는 각각의 온도에서 합성한 시료의 전지성능 특성을 나타내었으며, 입자의 크기가 20nm 이하인 500°C, 600°C 시료를 적용한 태양전지의 특성을 중심으로 분석하였다. 그림에서 알 수 있듯이, 500°C 시료의 경우 5.02%($J_{sc}=11.79\text{mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.73\text{V}$, $ff=0.58$)의 효율을 나타내는 반면 600°C에서 합성한 시료의 경우에는 효율이 2.86%($J_{sc}=6.54\text{mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.77\text{V}$, $ff=0.57$)로 낮게 나타났다.

효율의 차이는 전류밀도의 차이에서 기인하였는데, 600°C에서 합성한 시료의 경우 입자의 크기가 크고 비 표면적이 작아서 염료가 흡착할 수 있는 면적이 작아진다. 그러므로 염료가 충분히 흡착되지 못하고, 염료에 의해 여기되는 전자의 양 또한 감소되어 전류밀도가 낮게 나타나는 것으로 판단된다.

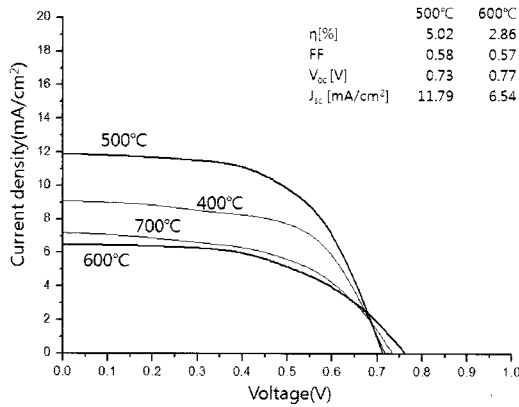


그림 7 제작된 염료 태양전지의 전류-전압 특성 곡선.
Fig. 7 I-V characteristics of the fabricated DSCs sample

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 카본 블랙 계열의 첨가제(Acetylene black)를 사용한 졸겔 연소법을 제안하였다. 이 방법에 의해 나노 다공질 TiO₂를 제작하여 각 공정조건에 따른 시료의 물성을 조사하였고, 얻어진 나노 TiO₂를 베이스로 하는 염료 태양전지를 직접 제작하여 광전변환 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 열처리 온도 400°C에서부터 아나타아제 (Anatase) 구조의 TiO₂가 합성되었고, 700°C에서는 루타일 (Rutile) 구조로 변환된다.

2) 첨가제로 사용한 아세틸렌 블랙은 500°C 열처리에서 완전연소되면서 TiO₂의 다공질 구조형성에 기여하게 된다.

3) 입자 크기는 400-600°C에서 제작된 TiO₂가 15-20 nm의 균일한 입자 분포를 형성하며, 비 표면적의 경우, 400°C에서 얻어진 시료가 365.8 m²/g로 가장 큰 값을 나타냈고, 열처리 온도가 증가함에 따라 비 표면적은 감소한다.

4) 열처리 온도가 증가함에 따라서 UV 영역의 흡수 세기가 증가함을 확인할 수 있었는데, 이는 입자 크기의 증대에 기인하는 것으로 보인다.

5) 500°C 조건에서 얻어진 나노 TiO₂의 경우, 염료 태양전지의 변환 효율이 5.02% (J_{sc} =11.79mA/cm², V_{oc} =0.73V, ff =0.58)로 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] 柳田洋三等, "大阪大學先端科學イノベーションセンター 名譽教授·特任教授 關西學院大學理工學部 客員教授", 薄膜太陽電池開發最前線 NTS出版, Mar 2005.
- [2] Michael Gratzel, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 8, issue 1, pp.171-185, Feb 2000.
- [3] Youl-Moon Sung, Toshifumi Yuji, "Surface Treatment of TiO₂ Films by Pulse Plasma for Dye-Sensitized Solar Cells Application", IEEE Transactions on plasma science, Vol.35, No.4, pp1010-1013, August 2007.
- [4] Michael Gratzel. "Review; Dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4, pp. 145-153, July 2003.
- [5] Hee-Je Kim, et. al., "A Study of the Photo-Electric Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Under Lower Light Intensity", KIEE. Journal of Electrical Engineering & Technology, vol. 2, no. 4, pp. 513-517, December 2007.
- [6] Seigo Ito et al., "High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode," Chem. Commun., no. 38, pp. 4004-4006, 2006.
- [7] Hiroki Nagai and Hiroshi Segawa, "Energy-Storable Dye-Sensitized Solar Cell with a Polypyrrole Electrode," Chemical Communications vol. 8, pp. 974-975, 2004.
- [8] Satoshi Uvhida, "Hydrothermal Synthesis of Titania Nano Colloids to Dye-sensitized Solar Cell," Function & Materials, vol. 23, no. 6, pp.51-57, 2003.
- [9] 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.
- [10] 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 vol. 61, no. 8-9, pp. 1701-1703, 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



한 치 환 (韓 治 煥)

1972년 2월 3일생. 1994년 고려대 화학과 졸업. 1996년 고려대 화학과 졸업(석사). 2001년 고려대 화학과 졸업(박사). 2002년~2003년 프랑스 보르도 1대학(박사후 과정). 2003년~현재 한국에너지기술연구원 선임연구원.

Tel : 042-860-3061

Fax : 042-860-3307

E-mail : hanchi@kier.re.kr



성 열 문 (成 烈 汶)

1966년 11월 2일생. 1992. 2 부산대학교 전기공학과 졸업(학사). 1994. 2 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996.8 동대학교 대학원 졸업(공학박사). 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