

TTIP를 이용한 저온소성용 TiO₂ 페이스트 최적화

정유라¹, En Mei Jin¹, 구할본^{1,a}

¹ 전남대학교 전기공학과

Optimized for Low-temperature Sintering of TiO₂ Paste with TTIP

You-Ra Jung¹, En Mei Jin¹, and Hal-Bon Gu^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received June 4, 2013; Revised June 12, 2013; Accepted July 23, 2013)

Abstract: In this paper, the low-temperature sintering of TiO₂ is approached to solve the problem of high temperature sintering which decreases the interconnection between particles or between substrate and particle. TiO₂ paste is prepared with Titanium (IV) isopropoxide as the precursor material and calcinate at different conditions (low temperature). In the results, since the changing of temperature and time of sintering, crystalline phase do not change and the intensities of anatase, rutile phase are higher. At 110°C, 7 h sintering condition, crystalline size of anatase and rutile phase are the smallest which are 13.07 and 17.47 nm, respectively. In addition, the highest zeta potential is about 32.77 mV and the repulsive force increases thus leading to the best of the dispersion characteristics between TiO₂ particles. Furthermore, DSSCs at that condition exhibits the highest efficiency with the values of V_{oc}, J_{sc}, FF and η are 0.69 V, 8.60 mA cm⁻², 67.93% and 4.06%, respectively.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, Low temperature, Crystalline size, Solar conversion efficiency

1. 서 론

염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cells, DSSCs) 는 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 태양전지로서 높은 광전변환효율 뿐만 아니라 매우 저렴한 제조단가, 투명성, 유연성 등의 장점이 있다. 또한 염료감응 태양전지는 광 감응 염료를 사용하기에 풀칼라로 구현할 수 있어 실내 인테리어로도 다양하게 디자인할 수 있다 [1-4].

a. Corresponding author; hbg@chonnam.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

염료감응 태양전지의 기본구조는 투명전도성 기판 위에 산화물 반도체와 가시광 영역을 흡수하는 염료 분자와 산화/환원 이온을 함유한 전해질, 투명전도성 기판위에 백금을 코팅한 상대전극으로 구성된다.

염료감응 태양전지의 동작은 염료분자가 광에너지를 흡수하여 전자적 기저상태에서 여기상태로 되고 여기상태에서 염료의 전자는 반도체 산화물의 전도대로 주입된다. 광전극으로 이동된 전자는 확산에 의해 전도성 유리기판의 전도성 막을 경유해서 상대전극으로 전달되며 상대전극의 Pt 등 촉매의 작용으로 전해질과 산화환원 반응을 하며 염료는 TiO₂에 전달한 전자 수만큼 전해질로부터 공급받아 환원 상태로 돌아가게 되는 연속적인 반응 과정이다 [5].

최근 태양전지 관련 산업계의 주 관심사 중 하나는

플렉서블 태양전지의 개발에 있다. 그러나 플렉서블 염료감응 태양전지인 경우 플라스틱 재질의 기판을 사용해야 하는데 종래의 고온 소성 방법으로는 플라스틱 기판이 열에 의해 변형되는 문제가 발생한다. 또한, 고온의 소성 과정을 거치지 않고 저온에서 전극을 제작하는 경우, 광전극이 기판으로부터 쉽게 분리되고, 산화물반도체 입자 사이의 연결 특성이 저하되어 전자전달에 어려움이 있다 [6].

이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 실험에서는 저온에서 우수한 전기화학적 특성을 갖는 저온소성용 TiO₂ 페이스트를 제조하여 염료감응 태양전지의 광전변환효율을 향상시키고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 TiO₂ 페이스트 제조

저온소성용 TiO₂ 페이스트는 TiO₂ (Degussa P25), 에탄올 및 Titanium (IV) isopropoxide (TTIP, 99%, JUNSEI)를 각각 2 g, 7 ml 및 0.09 M의 비율로 볼밀링기를 이용하여 300 rpm에서 1시간 혼합하였다. TTIP는 TiO₂ 나노입자를 제조하는데 사용하는 전구체로서 본 실험에서는 기판과 TiO₂ 나노입자의 접촉 특성을 향상시키고자 첨가하였다. TTIP는 볼밀링과정과 소성 과정 중에 TiO₂ 입자들이 생성되면서 입자간의 네트워크와 기판과의 접촉 특성을 향상시키는 역할을 한다.

2.2 염료감응 태양전지 제작

광전극은 닥터블레이드 방법을 이용하여 FTO (8 Ω cm², Pilkington) 기판에 0.25 cm²로 TiO₂ 페이스트를 코팅하여 100~150°C의 온도에서 1~8시간 소성하였다. 광전극은 붉은색 계열의 N719 (Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) bis (Tetrabutyl ammonium) 염료를 0.5 mM 에탄올에 12시간 용해하여 제조한 염료용액에 4시간 흡착시켰다.

상대전극은 백금 촉매 졸 (Pt catalysts sol, Solaronix, Switzerland)을 닥터블레이드 방법으로 코팅하여 450°C에서 30분 간 열처리하였다.

광전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하였고 광전극과 상대전극 사이에 전해질을 충전하여 염

료감응 태양전지를 제작하였다. 전해질은 I⁻/I₃⁻의 산화/환원 종으로 3-methoxy propionitrile (99%, WaKo) 10 ml 용매에 옥화리튬 (Lithium iodide, 99.9%, Aldrich), 아이오딘 (Iodine, 99.999%, Aldrich), DMP II (Solaronix, USA) 및 4-tert-butyl pyridine (Aldrich)을 각각 0.5, 0.05, 0.6 및 0.5 M의 비율로 12시간 교반하였다.

2.3 분석 방법

소성 온도와 시간에 따라 제작된 광전극의 단면과 표면은 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan)을 통해 분석하였다. 결정상은 X-선 회절분석기 (high resolution X-ray diffractometer, XRD, Dmax/1200, Rigaku, Japan)으로 측정하였다. 측정 주사 범위 (= 2θ)는 5 ~ 80°이고, 주사 속도는 5°/min이다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα선으로 측정하였다. 입자의 분포와 응집상태는 전기영동광산란법 (레이저 (He-Ne) 도플러법)에 의한 레이저 제타 전위 (laser zeta-potential analyzer, ELS-8000, OTSUKA electronics, Japan)를 측정하였다.

염료감응 태양전지의 전자전달 시간 (τ_e)과 전자재결합 시간 (τ_r)은 각각 IMPS (intensity-modulated photocurrent spectroscopy, Ivium Technologies, Netherlands)와 IMVS (intensity-modulated photovoltage spectroscopy, Ivium technologies, Netherlands)로 측정하였다. 전자주입 속도는 청색발광 다이오드 (465 nm)를 이용한 분광학적 방법으로 10% 모듈레이션 하에서 1,000~0.1 Hz의 주파수 및 개방회로 조건으로 측정하였다. 염료감응 태양전지의 개방전압 (V_{oc}), 전류밀도 (J_{sc}), fill factor (FF) 및 광전변환효율 (η)은 1,000 W Xenon램프와 AM 1.5 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템 (solar simulator system, Polaronix K201, McScience, Korea)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TTIP는 TiO₂를 형성하는 전구체로서 볼밀링과 소성 과정에서 P25보다 작은 미립자의 TiO₂가 생성되면서 TiO₂ 박막과 기판, 그리고 TiO₂ 입자 간의 네트워크를 향상시키기 위하여 TTIP를 TiO₂ 페이스트 제조하는 과정에 첨가하였다.

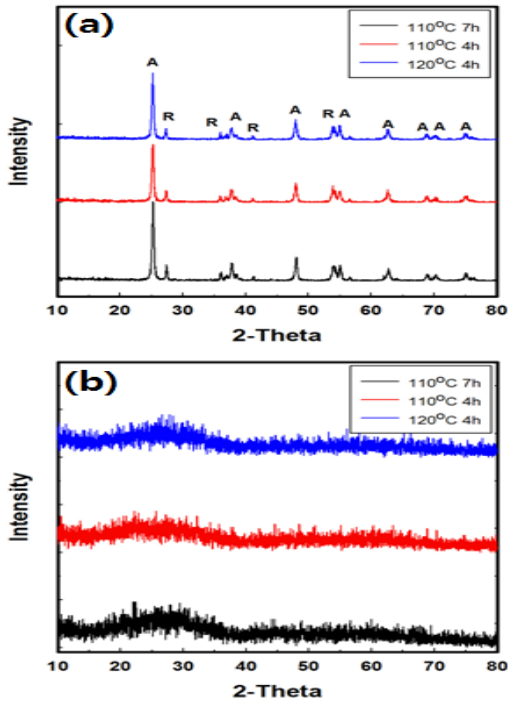


Fig. 1. XRD spectrum of (a) TiO₂ films (A: Anatase, R: Rutile) and (b) TTIP.

TTIP를 첨가하여 제조한 TiO₂ 페이스트를 소성 온도와 시간에 따른 결정상의 변화를 그림 1(a)의 XRD에서 나타내었다. P25의 결정성과 같은 피크위치에서 아나타제상과 루타일상이 나타났다. 25.2, 37.9, 48.1, 55.1, 56.6, 62.8, 69.0 및 70.4°에서 아나타제상이 나타났고, 27.4, 36.1, 41.3 및 54.1°에서 루타일 피크가 나타났다. 110°C에서 7시간, 4시간 및 120°C에서 4시간 소성한 TiO₂ 박막에서 아나타제와 루타일상이 2:1 비율의 구조를 가지고 있으며 소성 조건에 의해서 기존에 TiO₂의 상변화를 일으키지 않았음을 알 수 있었다. TTIP의 소성 온도와 시간에 따른 결정상의 변화를 그림 1(b)의 XRD에 나타내었다. TTIP의 결정성은 같은 피크 위치에서 아나타제상이 25.2°에서 나타났다. 소성조건에 의해 상변화를 일으키지는 않았음을 알 수 있었다.

위에서 측정된 XRD 결과로부터 TiO₂ 입자의 크기를 식 (1)에 의해 계산할 수 있다. 여기서 D는 입자의 크기를 나타내고 k는 0.9, λ는 X-선의 파장을 나타낸다. 여기서 X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 Cuka선으로 측정하였다. 그리고 β는 반치폭 (full

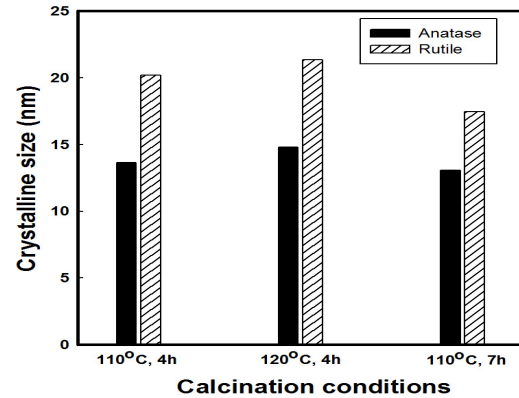


Fig. 2. Crystalline size of TiO₂ at different sintering conditions.

width at half maximum, FWHM)을 나타낸다.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

소성온도와 시간에 따라 제조한 TiO₂ 박막의 입자 크기를 식(1)에 의해 25.2°에서 나타나는 아나타제 결정구조와 27.4°에서 나타나는 루타일 결정상 위치와 피크를 통해 계산된 결과를 그림 2에 나타내었다. 110°C에서 4시간, 120°C에서 4시간 및 110°C에서 7시간 소성한 TiO₂의 아나타제와 루타일 상의 피크로 계산한 결과 입자크기는 각각 13.60, 14.78 및 13.07 nm의 아나타제 상과 20.19, 21.33 및 17.47 nm의 루타일 상으로 나타났다. 110°C에서 7시간 소성한 TiO₂의 아나타제와 루타일에서 나타난 결정입자의 크기는 13.07과 17.47 nm로 가장 작았다. 이는 작은 입자크기로 인해 염료의 흡착량이 증가하여 염료감응 태양전지의 광전변환효율이 향상될 것으로 예상된다.

소성온도와 시간에 따른 TiO₂ 입자의 분포와 응집 상태를 측정된 제타 전위를 그림 3에 나타내었다. 제타전위는 콜로이드 입자의 고정층과 확산층 사이의 경계에서 전위차를 측정된 값이다. 제타전위는 입자와 주변용액사이 존재하는 전위이며 콜로이드상의 입자의 표면전위는 간접적으로 제타전위를 통해 측정할 수 있다 [7]. 따라서 제타전위는 콜로이드액의 안정성을 예측하고 제어하는데 사용할 수 있는 지표이다. 제타전위가 ±30 mV 이상일 경우 안정하다고 볼 수 있다 [8,9].

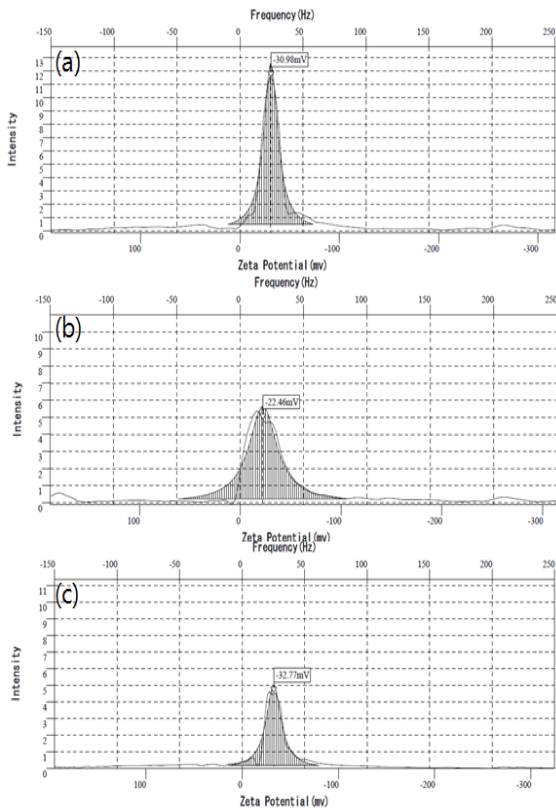


Fig. 3. Zeta potential value of TiO₂ at (a) 110°C 4 h, (b) 120°C 4 h and (c) 110°C 7 h.

그림 3의 결과를 보면 110°C 4시간, 120°C 4시간 및 110°C 7시간 소성한 TiO₂ 페이스트의 제타 전위 값이 각각 30.98, 22.46 및 32.77 mV를 나타내었다. 이 결과로부터 110°C에서 4시간과 7시간 소성한 샘플인 경우 모두 안정한 제타전위값을 가지며 7시간 소성한 경우 가장 큰 제타전위값을 나타내었다. 110°C에서 7시간 소성한 샘플이 TiO₂ 입자 간의 반발력이 증가하여 분산이 잘 이루어졌고, 이로 인하여 염료의 흡착 특성이 향상되어 광전 변환효율이 향상될 것으로 기대된다. 소성온도와 시간에 따라 제작한 TiO₂ 박막의 표면 및 단면 이미지를 그림 4에 나타내었다.

그림 4(a)는 100°C에서 4시간, (b)는 110°C 4시간, (c)는 120°C, 4시간 그리고 (d)는 110°C 7시간 소성한 FE-SEM 이미지를 나타내었다. 그림 4(a)의 단면 이미지에서 TiO₂ 박막은 기판과 분리되어 있고, 100°C 이상의 온도에서 소성한 TiO₂ 박막은 기판과 접착 특성이 우수한 것으로 나타났다. 그리고 100°C에서 소성한 TiO₂ 표면에서는 큰 사이즈의 기공들이 차지하

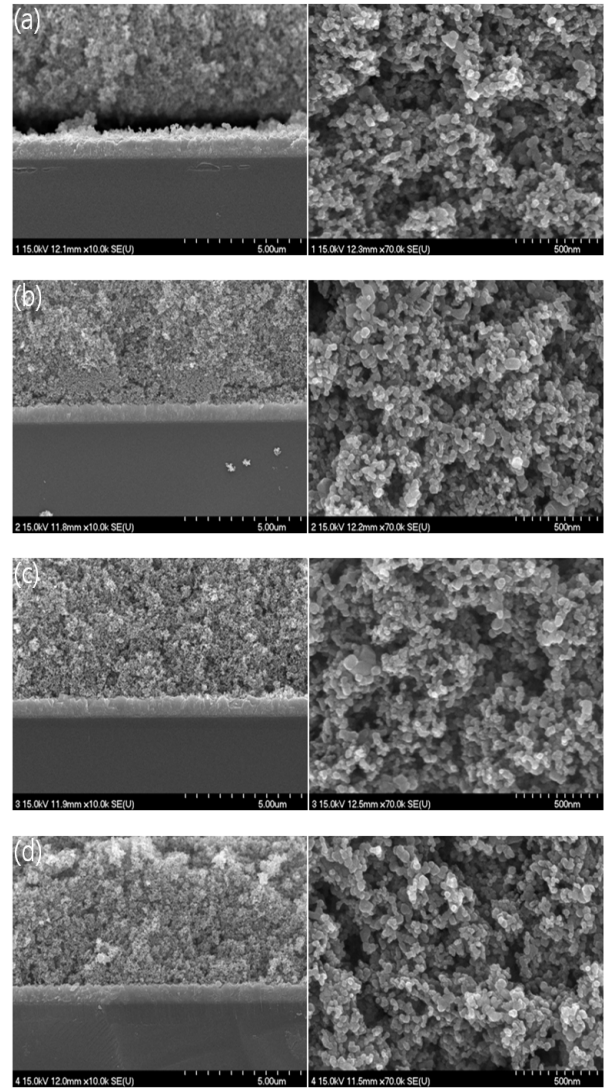


Fig. 4. FE-SEM images of TiO₂ film cross-section and surface at (a) 100°C 4 h, (b) 110°C 4 h, (c) 120°C 4 h, and (d) 110°C 7 h.

였고, 온도 상승에 따라 기공 크기가 점점 감소하는 것을 알 수 있었다. 110°C에서 7시간 소성한 TiO₂ 표면에서는 작고 균일한 기공들이 TiO₂ 박막의 표면에 위치하여 있어 염료의 흡착 특성을 향상될 것으로 판단된다.

그림 5는 소성온도와 시간에 따른 염료감응 태양전지의 IMPS와 IMVS를 측정된 결과이다. IMPS는 광 에너지에 의하여 염료분자에서 여기된 전자가 TiO₂ 박막을 통과하여 투명 전도성 FTO 기판에 도달하는

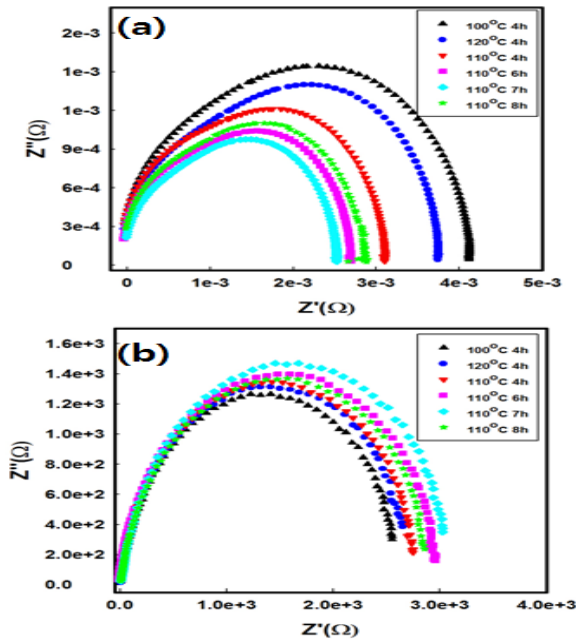


Fig. 5. IMPS (a) and IMVS (b) plots of DSSCs.

평균 시간을 의미하고, IMVS는 염료분자가 광 에너지를 흡수하여 여기된 전자가 전해질의 I_3^- 이온 또는 염료의 정공과 전자재결합 시간을 의미한다.

그림 5(a)의 IMPS의 결과에서 100°C에서 4시간 소성한 염료감응 태양전지의 반원의 크기가 가장 크고 110°C에서 7시간 소성한 염료감응 태양전지의 반원의 크기가 가장 작게 나타났다. 그 결과 빛을 받아 여기된 전자가 FTO 기판까지 이동하는 시간이 더 짧다는 것을 알 수 있다. IMPS에서 100°C 4시간, 120°C 4시간 및 110°C 4시간, 6시간, 7시간 및 8시간 동안 소성한 염료감응 태양전지의 최고점 주파수는 각각 39.7, 42.9, 46.4, 54.1, 58.4 및 52.0 Hz로 나타났다.

IMVS의 결과를 그림 5(b)에 나타내었다. 110°C에서 7시간 소성한 염료감응 태양전지의 반원의 크기가 가장 크게 나타났고 100°C에서 4시간 소성한 염료감응 태양전지의 반원이 가장 작게 나타났다. IMVS에서 100°C 4시간, 120°C 4시간 및 110°C 4시간, 6시간, 7시간 및 8시간 동안 소성한 염료감응 태양전지의 최저점 주파수는 각각 5.0, 4.63, 4.29, 3.68, 3.41 및 3.97 Hz로 나타났다. τ_t 와 τ_r 의 값은 $\tau_t = 1/(2\pi f_{\max})$ 과 $\tau_r = 1/(2\pi f_{\min})$ 에 의해 계산되었고, f_{\max} 와 f_{\min} 은 측정된 IMPS와 IMVS의 최고점과 최저점의 주파수이다.

Table 1. $\tau_t(a)$, $\tau_r(b)$ results of DSSCs.

Parameter	τ_t (s)	τ_r (s)
Sample		
100°C 4 h	4.0×10^{-3}	3.2×10^{-2}
120°C 4 h	3.7×10^{-3}	3.4×10^{-2}
110°C 4 h	3.4×10^{-3}	3.7×10^{-2}
110°C 6 h	2.9×10^{-3}	4.3×10^{-2}
110°C 7 h	2.7×10^{-3}	4.7×10^{-2}
110°C 8 h	3.1×10^{-3}	4.0×10^{-2}

계산한 값은 표 1에 나타내었다. 110°C에서 7시간 동안 소성한 염료감응 태양전지의 τ_t 와 τ_r 은 각각 2.7×10^{-3} 와 4.7×10^{-2} s로 다른 소성 조건에 비해 전자 전달 특성과 전자재결합 특성이 우수한 것으로 나타났다. 110°C에서 7시간 동안 소성한 염료감응 태양전지의 τ_t 와 τ_r 은 각각 2.7×10^{-3} 와 4.7×10^{-2} s로 다른 소성 조건에 비해 전자전달 특성이 우수한 것으로 나타났다. 따라서 FE-SEM 결과와 같이 TiO_2 입자 간의 네트워크와 기판과의 분리상태 및 기공의 크기에 따라 전자의 흐름이 방해되는 것으로 판단된다. 그러므로 110°C에서 7시간 동안 소성한 염료감응 태양전지는 전자재결합 시간이 가장 길고 전자전달 시간이 짧으므로 전자가 FTO 기판까지의 전자의 이동이 용이하여 전류밀도가 향상될 것으로 기대된다. 소성온도와 소성시간에 따른 염료감응 태양전지의 전압-전류 특성 곡선을 그림 6에 나타내었고, 표 2에 전압-전류 특성 결과를 나타내었다.

그림 6(a)는 각각의 온도에서 4시간 소성한 전압-전류 특성 곡선을 나타내었다. 100°C인 경우 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 η 이 각각 0.70 V, 7.78 mA cm^{-2} , 68.77% 및 3.72%로 가장 낮은 광전변환효율을 나타내었고 이는 FE-SEM 결과와 같이 TiO_2 박막이 기판과 분리되어 전자 이동이 저하된 것으로 판단된다.

소성온도가 110°C에서 4시간 소성한 경우 가장 높은 광전변환효율을 나타내었고 온도가 올라갈수록 전류 특성이 떨어졌으며 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 η 은 각각 0.68 V, 8.35 mA cm^{-2} , 69.19% 및 3.90%로 나타났다. 소성온도 110°C에서 소성시간 변화에 따른 전압-전류 특성 곡선을 그림 6(b)에 나타내었다. 소성시간에 따른 전압-전류 특성 곡선 110°C에서 7시간 소성한 염료감응 태양전지의 광전변환 특성이 가장 우수하였으

4. 결론

본 실험에서 TTIP를 이용한 TiO₂ 페이스트의 소성 온도와 시간에 따른 전기화학적 특성에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 110°C 이하의 온도에서는 TiO₂ 박막과 기판이 분리현상이 일어났다.
2. 110°C에서 7시간 소성한 TiO₂ 박막인 경우 가장 우수한 표면 특성과 분산 특성을 나타내었고, 전자 전달시간은 2.7×10^{-3} s이고, 전자재결합 시간은 4.7×10^{-2} s로 나타났다.
3. 110°C에서 7시간 소성한 TiO₂ 페이스트의 제타 전위가 32.77 mV로 가장 높고 TiO₂ 입자 간의 반발력이 증가하여 분산 특성이 가장 우수하였으며 그 결과 염료의 흡착 특성이 향상되어 염료감응 태양전지의 광전변환 특성이 가장 우수한 것으로 판단된다.
4. 110°C에서 7시간 소성하여 제조한 염료감응 태양전지의 V_{oc}, J_{sc}, FF 및 η는 각각 0.69 V, 8.60 mA cm⁻², 67.93% 및 4.06%로 나타났다.

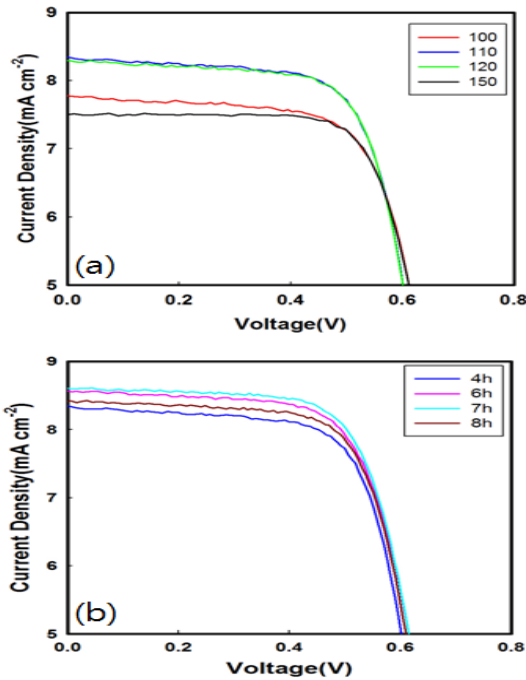


Fig. 6. Photocurrent density-voltage curve of DSSCs.

Table 2. Photocurrent density-voltage results of DSSCs.

Parameter Sample	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
100°C 4 h	0.70	7.78	68.77	3.72
110°C 4 h	0.68	8.35	69.19	3.90
120°C 4 h	0.67	8.30	69.61	3.88
150°C 4 h	0.69	7.50	71.42	3.71
110°C 6 h	0.70	8.57	66.63	3.99
110°C 7 h	0.69	8.60	67.93	4.06
110°C 8 h	0.69	8.41	68.41	3.95

며, V_{oc}, J_{sc}, FF 및 η는 각각 0.69 V, 8.60 mA cm⁻², 67.93% 및 4.06%로 나타났다.

이러한 결과는 앞에서 언급하였듯이 110°C에서 7시간 소성하였을 때 제타전위가 32.77 mV로 가장 높고 TiO₂ 박막과 기판의 우수한 접착 특성으로 인하여 전자의 이동이 원활하고, TiO₂ 입자의 분산 특성이 향상되어 광전변환효율 특성이 향상된 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] J. J. Yun, T. Y. Kim, S. Y. Cho, E. M. Jin, H. B. Gu, and K. H. Park, *J. Chemical Engineering of Japan*, **41**, 639 (2008).
- [2] K. H. Park, E. M. Jin, H. B. Gu, S. E. Shim, and C. K. Hong, *Mater. Lett.*, **63**, 2208 (2009).
- [3] M. Ren, H. Yin, A. Wang, C. Ge, C. Liu, L. Yu, T. Jiang, Y. Liu, and Y. Hang, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 7314 (2008).
- [4] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, and A. Hinsch, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **90**, 1176 (2006).
- [5] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [6] Y. R. Jung, E. M. Jin, and H. B. Gu, *J. KIEEME*, **26**, 380 (2013).
- [7] R. H. Ottewill, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 357 (1977).
- [8] Wikipedia, Zeta Potential, http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential (2013)
- [9] P. Sherman, *Industrial Rheology* (Academic Press, London, 1970) p. 97.