

1차원 구조를 가지는 육티탄산 나트륨의 염료감응형 태양전지 음극재 사용 가능성 평가

바더마, 오광중, 조 국^a

부산대학교 환경공학과

Feasibility Test of One-Dimensional Sodium Hexatitanate as an Anode Material in Dye-Sensitized Solar Cells

BADEMA, Kwang-Joong Oh, and Kuk Cho^a

Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received December 23, 2014; Revised March 30, 2015; Accepted April 2, 2015)

Abstract: Dye sensitized solar cells (DSSCs), which is one of the contending renewable energy sources, have the problem of low efficiency. To improve the efficiency, the fast electron transport and long electron lifetime are required. In this study, one-dimensional sodium hexatitanate, which is expected to have an advantageous structure for electron transports, was synthesized and the feasibility of the material on DSSC was tested. Its physical properties were characterized by the SEM, XRD, and BET method. The dye adsorption and solar cell properties were also characterized. In addition to the expectation of fast electron transport, sodium hexatitanate showed longer electron lifetime: This means sodium hexatitanate can improve the DSSC efficiency. However, it showed low current and voltage because of the low surface area leading to the low amount of dye adsorbed. Therefore, it should be mixed with titanium oxide with high surface area for the optimal performance.

Keywords: Na₂Ti₆O₁₃, NaCl flux, Whisker, Rod, Wire, Dye adsorption, Electron lifetime

1. 서 론

화석연료의 연소과정에서 배출되는 이산화탄소에 의한 기후변화의 심각성으로 인해 신재생 에너지에 대한 관심이 증가하고 있다. 이 중 태양전지는 무궁무진한 에너지원으로 인식되는 태양광 에너지를 이용하고, 또한 운영과정에서 이산화탄소와 같은 부산물을 생성하지 않기 때문에 각광받는 에너지 생산 방법이다. 태양

전지 중 염료감응형 태양전지는 현재 상업적으로 운영되고 있는 실리콘 태양전지에 비해 제조비가 저렴하고, 공정이 간단하며, 제조 과정에서 발생하는 이산화탄소의 양도 적다. 다만 실리콘 태양전지에 비해 낮은 효율이 걸림돌이어서 이것을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다.

염료감응형 태양전지의 효율은 여러 공정의 효율의 곱으로 표현된다. 구체적으로 염료가 빛을 흡수하는 공정의 효율, 염료에서 전자 전달체인 음극재로 전자를 주입하는 공정의 효율, 주입된 전자가 음극재에서 이동하는 공정의 효율 (η_{cc}), 그리고 마지막으로 전해질이 재생성되는 공정의 효율의 곱으로 표현된다. 이 중 전자가 음극재에서 이동하는 공정의 시간 상수가 가장 길어 η_{cc} 를 향상시키

a. Corresponding author; kukcho@pusan.ac.kr

는 것이 매우 중요하다 [1]. 그리고 η_{cc} 는 전자 전달 시간(τ_{tr})과 전자 수명(τ_n)의 함수로 다음과 같이 표현된다: $\eta_{cc} = 1/(1 + \tau_{tr}/\tau_n)$. 즉, 전자 수명(τ_n)이 전자 전달 시간에 비해 길수록 효율이 올라가는 것이다. 전자 수명은 분리된 전자와 정공의 재결합을 나타내는 중요한 요소이나, 전하전달 뿐만 아니라 재결합 센터 밀도와 같은 재료특성에도 의존하기 때문에 예측이 어렵고 측정으로만 파악된다 [2].

음극재 소재로는 통상적으로 이산화티타늄 나노입자가 사용되어 왔다. 와이어, 튜브 등의 1차원 구조는 같은 물질의 3차원 구조와 다른 특성을 나타낸다. 특히 빛의 흡수 파장 영역대가 확대되고, 전자 전달에 대한 장점 [3]이 있어 이산화티타늄 나노튜브 [4], 나노로드 [5], 티탄 산수소 나노튜브 [6] 등이 사용되었다. 이산화티타늄은 <110> 방향으로 변의 길이가 3.0 Å인 마름모꼴 터널을 가지고 있다. 반면 육티탄산 나트륨은 두 개의 다른 크기를 갖는 터널을 가지고 있다. 하나는 이산화티타늄과 같은 것이고, 다른 하나는 크기가 8.4 Å × 2.7 Å인 정사각형의 큰 터널이다. 따라서 이온 또는 전자 전도에 대한 응용이 유망하여 [7], 전자전달시간(τ_{tr})이 짧아질 가능성이 있다. 1차원 구조의 육티탄산 나트륨을 제조하여 물 분해에 응용 [8]하거나 분쇄하여 염료감응형 태양전지에 사용한 경우 [9]는 있으나, 육티탄산 나트륨 1차원 구조를 염료감응형 태양전지에 직접적으로 응용한 경우는 없었다.

따라서 이 연구에서는 전자전달에 유리한 1차원 구조의 육티탄산 나트륨을 제조하여 염료감응형 태양전지의 음극재로 사용하였다. 그리고 소재의 특성이자 효율에 있어 중요한 역할을 하는 전자 수명(τ_n)을 측정하여 1차원 구조의 육티탄산 나트륨의 태양전지 음극재로의 사용가능성을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1 입자합성

육티탄산 나트륨의 제조 방법은 이미 보고된 논문을 참조했다 [10]. 간단하게 요약하자면, 0.1059 g의 Na_2CO_3 (Aldrich), 0.4832 g의 TiO_2 (P25, Degussa), 그리고 NaCl (Aldrich)을 물 비율 1:6:4 또는 1:6:35로 섞은 후 900°C에서 10시간 동안 가열하였다. 얻은 파우더를 증류수로 세 번 씻은 후 건조하였다. 제조한 시료에 대해서 아래의 분석을 수행했으며, 분석 결과를

염료감응형 태양전지의 음극재로 가장 많이 사용되고 있는 TiO_2 (P25, Degussa)와 비교하였다.

2.2 입자 특성 분석

제조한 시료는 X선 회절기(XRD, D8 advance, Bruker), 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM, Hitachi S-4700), BET법을 이용한 물리 흡착 분석기 (ASAP 2020, Micromeritics)를 이용하여 각각 결정구조, 형상, 그리고 비표면적을 측정하였다. 표면 기능을 확인하기 위하여 감쇠 전반사(attenuated total reflection, ATR)법을 사용한 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR, IRAffinity-1, Shimadzu)을 이용하였다. 제조한 입자의 밴드갭에너지는 UV-vis 분광기(V-670, JASCO)를 이용하여 측정하였다.

2.3 염료감응형 태양전지 특성 분석

염료 흡착 실험을 위해서, 시료 0.02 g을 N719 염료 (Aldrich)의 농도가 5.0×10^{-4} M인 에탄올 용액 5 mL에 24시간 동안 담가둔 뒤 에탄올로 씻었다. 흡착된 시료를 농도가 0.1 M인 NaOH 용액(물 : 에탄올 = 1 : 1 부피) 5 mL에 주입하여 염료를 10시간 동안 탈착하였다. 탈착된 염료의 농도는 파장 530 nm에서 UV-vis spectrophotometer (Optizen 3220 UV, Mecasys) 로 측정하였다. 전류밀도-전압 결과는 태양 빛 AM1.5와 강도 100 mW cm^{-2} (PEC-L11, Pecell Technologies Inc) 조건에서 측정하였다. 또한 전자 수명을 알기 위해서 전기화학 임피던스 분광기 EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 기법을 사용하여 주파수 0.1에서 100,000 Hz 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

염 플럭스 방법으로 육티탄산 나트륨을 제조하였다. $\text{NaCO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{NaCl}$ 의 몰 비율이 1 : 6 : 4인 경우의 결정구조를 그림 1에 나타내었다. 제조된 시료의 결정구조(그림 1(a))는 표준 육티탄산 나트륨(그림 1(b), ICDD #73-1398)과 표준 루타일 구조의 이산화티타늄 (그림 1(c), ICDD #65-0192)이 혼재되어 있었다. 생성된 입자의 형상은 그림 2에서 보는 바와 같이 1차원 구조와 구형에 가까운 물질들이 혼재되어 있었다.

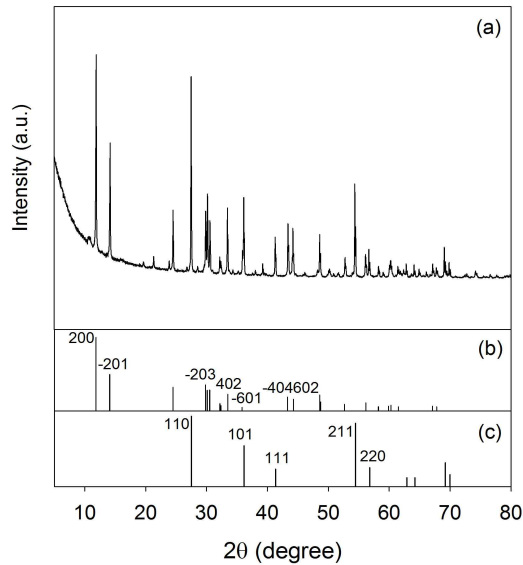


Fig. 1. The XRD spectra of (a) the synthesized sample at the condition of $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{NaCl} = 1 : 6 : 4$ by mol, (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in ICDD (#73-1398), and (c) TiO_2 in ICDD (#65-0192).

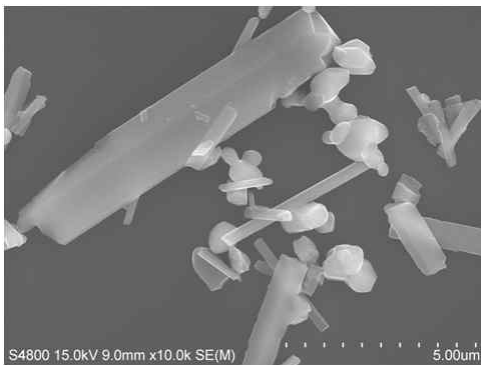


Fig. 2. The FE-SEM image of the synthesized sample at the condition of $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{NaCl} = 1 : 6 : 4$ by mol.

이러한 결정구조와 형상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 염화나트륨의 녹는점은 801°C 로서 다른 반응물 및 생성물의 녹는점(육티탄산 나트륨 = $1,580^\circ\text{C}$, 탄산 나트륨 = 851°C , 이산화티타늄 = $1,843^\circ\text{C}$)에 비해 상대적으로 낮다. 따라서 염화나트륨이 다른 물질이 이동하는 매개체 역할을 하는 것으로 사료된다. 그런데 이 조건에서는 염화나트륨의 양이 충분하지 않아 염화나

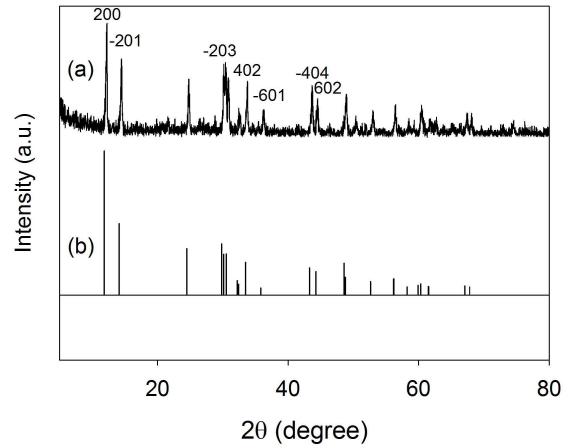


Fig. 3. The XRD spectra of (a) the synthesized sample at the condition of $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{NaCl} = 1 : 6 : 35$ by mol and (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in ICDD (#73-1398).

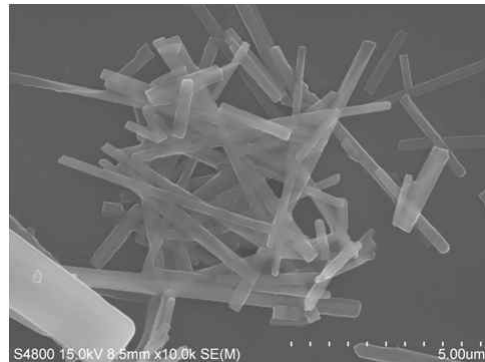


Fig. 4. The FE-SEM image of the synthesized sample at the condition of $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{NaCl} = 1 : 6 : 35$ by mol.

트륨을 통한 티타늄의 전달이 원활하지 않은 것으로 판단된다. 그 결과로 일부 티타늄은 1차원 구조의 육티탄산 나트륨을 형성하였고, 나머지 티타늄은 안정한 형태의 산화물인 루타일 구조를 가지는 구형의 입자를 형성하였다.

염화나트륨을 통한 티타늄의 물질 전달을 높이기 위해서 염화나트륨의 몰 비율을 증가시킨 조건($\text{NaCO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{NaCl} = 1 : 6 : 35$)에서 제조된 시료의 결정구조를 그림 3에 나타내었다. 시료의 결정구조는 육티탄산 나트륨(ICDD #73-1398)의 구조와 일치하였다. 또한, 입자의 형상도 그림 4에 보이듯이 대부분 1차원

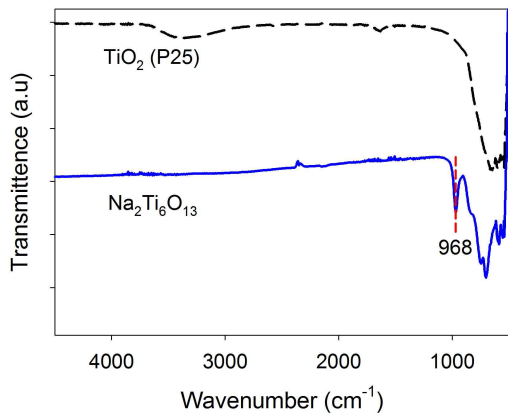


Fig. 5. FTIR spectra of the samples.

구조였다. 제조된 육티탄산 나트륨의 비표면적은 $3.16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로서 $55.03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 이산화티탄(P25)에 비해 낮다.

그림 4에서 나타난 바와 같이 1차원 구조의 직경이 100 nm 이상으로 크기 때문에 자연히 비표면적이 낮아졌고, 이것은 고온에서 염 플렉스 방법으로 제조된 시료의 일반적인 현상이다 [10]. 다음 섹션인 태양전지 특성평가에서 비표면적에 대한 영향을 다시 언급할 예정이다.

1차원 구조를 가지는 육티탄산 나트륨의 FTIR 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 비교를 위해서 TiO_2 (P25)의 결과도 같이 나타내었다. TiO_2 (P25)는 표면에 붙어 있는 OH기에 의해서 나타나는 피크(약 1,640, 약 $3,300 \text{ cm}^{-1}$)가 나타났다. 반면에 육티탄산 나트륨 시료는 968 cm^{-1} 에서 피크가 나타났는데, 이 피크는 Ti-OH non-bridging 결합의 구부림 진동에 의한 것이며, 육티탄산 나트륨에서 크게 나타나는 피크이다 [11].

자외선/가시선 분광법으로 측정한 1차원 구조의 육티탄산 나트륨의 흡광도는 그림 6과 같다. 약 320 nm에서 최대의 흡광도를 보이며 360 nm 근처에서 급격하게 변화하였다. 반도체는 전자 전이에 대해서 직접 또는 간접으로 나눌 수 있다. 밴드갭 전이는 충분한 에너지를 가지는 빛에서는 직접과 간접 둘 다 동시에 일어난다. 하지만 티탄 산화물의 경우에는 직접 밴드 전이로 설명된다. 참고로 직접 전자 전이의 경우에는 전도띠(conduction band)에 있는 전자와 원자가띠(valence band)에 있는 정공(hole)의 모멘텀이 같다는

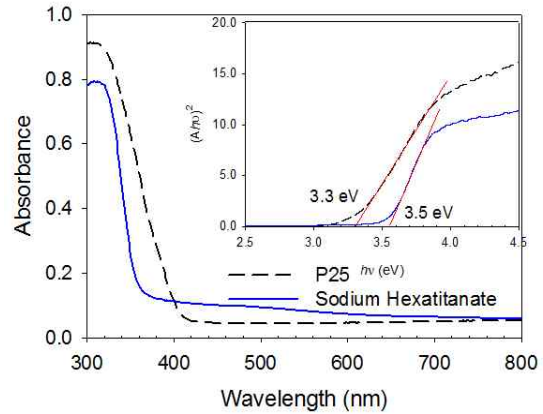


Fig. 6. UV-vis absorption spectra of the samples.

것을 의미한다 [12,13]. 직접 전자 전이의 경우 밴드갭 에너지는 $(Ah\nu)^2$ 의 값을 $h\nu$ 에 대해서 그린 것으로부터 얻는다 (그림 6 inset) [14]. 여기서 A 는 흡광도, h 는 플랑크 상수, 그리고 ν 는 진동수이다. 이산화티탄의 경우는 밴드갭 에너지가 약 3.3 eV로 측정되었다. 이것은 3.22 eV로 보고된 측정값과 비슷하다 [14]. 육티탄산 나트륨은 약 3.5 eV로서 이미 보고된 3.4 eV [10], 3.44 eV [7] 등과 비슷하다.

염료감응형 태양전지의 전압-전류 특성을 그림 7에 나타내었다. 제조한 육티탄산 나트륨의 태양전지 효율은 $0.012 \pm 0.054\%$ 로서 P25의 $3.79 \pm 0.054\%$ 보다 아주 낮은 값을 보여주었다. 이것은 전류가 낮은 것이 주원인인데, 낮은 전류는 시료에 흡착된 염료의 양으로 설명이 가능하다. 육티탄산 나트륨은 $1.07(\pm 0.04) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 의 염료 흡착능력을 보여줌으로써 $9.12(\pm 0.24) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ 의 흡착능력을 보여준 P25 이산화티탄과 비슷하거나 나은 단위 면적 당 흡착능력을 가지고 있다. 하지만 육티탄산 나트륨의 비표면적은 $3.16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로서 $55.03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 이산화티탄(P25)보다 낮다. 따라서 단위 무게 당 흡착능력은 육티탄산 나트륨이 $3.38(\pm 0.15) \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ 으로서 $5.05(\pm 0.11) \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ 의 이산화티탄보다 낮다.

육티탄산 나트륨의 개방회로 전압(open-circuit voltage, V_{oc})은 0.42 V로서 0.66 V인 이산화티탄보다 0.24 V 낮았다. 개방회로 전압이 낮으면 전체 태양전지의 효율이 낮아진다. 개방회로 전압은 전자가 이동하는 산화물의 준-페르미 준위(quasi-Fermi level)와 전해질의 전압과의 차이이다.

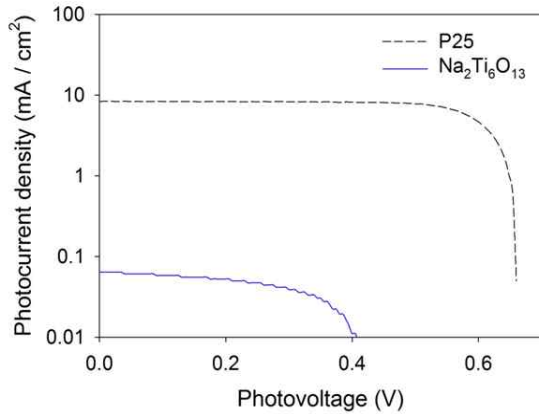


Fig. 7. The current-voltage characteristics of the dye-sensitized solar cells.

전해질의 종류가 같으므로 개방회로 전압의 차이는 이산화티탄과 육티탄산 나트륨의 준-페르미 준위의 차이라고 말할 수 있다. 두 소재의 유사성으로 인해서 준-페르미 준위가 비슷할 것으로 예상했으나, 준-페르미 준위에 영향을 주는 다른 변수가 있다. 준-페르미 준위는 전자 주입률(injection rate)이 높을수록 그리고 전자와 정공의 재결합(recombination)이 낮을수록 증가한다. 하지만 전도띠 이상으로는 증가할 수 없으며 통상적으로 준-페르미 준위와 전도띠 사이에는 약 0.2 V의 차이가 있다 [15]. 준-페르미 준위가 전도띠와 원자가띠 중앙에 위치하는 것을 생각하면 전자 주입률이 낮을 경우 전압이 약 0.2 V 낮아질 수 있다. 전자 주입률은 전류와 직접적으로 비례하는 관계이기 때문에 1차원 구조의 육티탄산 나트륨의 낮은 염료 흡착량으로 인한 낮은 전류가 개방회로 전압 또한 낮춘 것으로 사료된다. 따라서 1차원 구조의 육티탄산 나트륨의 비표면적을 넓혀서 염료 흡착량을 증가시킨다면, 기존의 음극재인 P25와 비슷한 전류값과 개방회로 전압 및 태양전지 효율을 가질 것으로 판단된다.

전자 수명은 염료 흡착과 같은 외부 요인에 영향을 받는 것이 아닌 소재 자체의 특성이다. 제조된 시료의 전자 수명을 계산하기 위해서 전기화학 임피던스 스펙트라를 측정하였고, 그림 8에 Bode 그림으로 나타내었다. 전자 수명(τ_n)은 다음과 같이 표현된다: $\tau_n = 1/(2\pi f)$ [16]. 여기서 f 는 피크가 나타나는 주파수이다. 전자 수명은 전자가 정공과 재결합할 때까지의 시간이므로 전자 수명이 길고, 전자이동 시간이 짧으면 높은

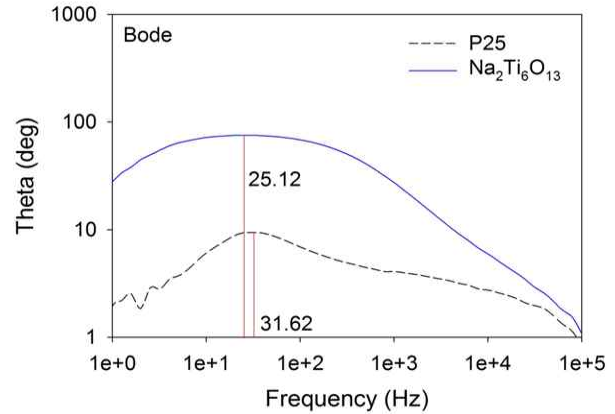


Fig. 8. The Bode plot of the electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells.

전자이동 효율을 기대할 수 있다. 육티탄산 나트륨의 피크 주파수는 25 Hz로서 31 Hz의 이산화티탄에 비해서 짧다. 계산된 전자 수명은 육티탄산 나트륨의 경우 6.3×10^{-3} s로서 5.1×10^{-3} s인 이산화티탄에 비해서 길다. 그리고 1차원 구조의 입자가 구형의 입자에 비해서 짧은 전자이동 시간을 가지고 있다고 보고되었다. 전자 이동에 대해서 직접적인 경로를 제공해 주어서 짧은 전자 전달 시간을 보인 것으로 생각된다. 또한 1차원 구조의 크기가 커질 경우 증가된 빛 흡수효율과 낮은 재결합률이 보고되었다 [17].

하지만 낮은 비표면적으로 인한 전류생성자체가 낮으므로 이 연구에서 제조된 1차원 구조의 육티탄산 나트륨과 비표면적이 높은 이산화티탄과 같은 물질을 섞어서 음극재로 사용하는 것이 최적일 것이라 판단된다.

4. 결론

염 플렉스 방법으로 1차원 구조의 육티탄산 나트륨을 제조하였다. 염화나트륨의 양이 일정비율 이상일 경우 완벽하게 1차원 구조의 육티탄산 나트륨이 생성되었다. 하지만 고온에서 긴 시간 동안 제조되기 때문에 입자가 크고 비표면적이 낮은 현상이 발생하였다. 낮은 비표면적으로 인해 염료 흡착량이 낮고 그 결과로 전류밀도, 개방회로 전압, 그리고 태양전지 효율이 낮게 측정되었다. 하지만 육티탄산 나트륨은 소재 본연의 특성인 전자 수명이 기존의 이산화티탄에 비해 길어서

전자이동에 유리한 물질이다. 옥티탄산 나트륨을 비표면적이 높은 이산화탄 나노입자와 혼합하거나 또는 비표면적이 높은 옥티탄산 나트륨을 제조하여 염료감응형 태양전지의 음극재로 사용한다면 전자 생성 및 전자 전달 모두 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **110**, 6595 (2010).
- [2] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, and S. Giménez, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 17278 (2009).
- [3] P. Yang, R. Yan, and M. Fardy, *Nano Letters*, **10**, 1529 (2010).
- [4] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, and S. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, G488 (2003).
- [5] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, and F. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 14943 (2004).
- [6] M. D. Wei, Y. Konishi, H. S. Zhou, H. Sugihara, and H. Arakawa, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1232 (2006).
- [7] Y. Wang, T. Sun, D. Yang, H. Liu, H. Zhang, X. Yao, and H. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 2333 (2012).
- [8] H. K. Ku, H. J. Oh, K. J. Noh, S. C. Jung, W. Kang, and S. J. Kim, *Electron. Mater. Lett.*, **8**, 387 (2012).
- [9] Y. Shinohara, Y. Ajiki, K. Teshima, and S. Oishi, *US Patent*, **8669625**, B2 (2014).
- [10] K. Teshima, S. Lee, S. Murakoshi, S. Suzuki, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, and S. Oishi, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 2936 (2010).
- [11] M. Shirpour, J. Cabana, and M. Doeff, *Energ. Environ. Sci.*, **6**, 2538 (2013).
- [12] K. M. Reddy, S. V. Manorama, and A. R. Reddy, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 239 (2003).
- [13] D. B. Buchholz, J. Liu, T. J. Marks, M. Zhang, and R. P. H. Chang, *Acs. Appl. Mater. Inter.*, **1**, 2147 (2009).
- [14] X. H. Wang, J. G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, and T. Ishigaki, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 10982 (2005).
- [15] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A.B.F. Martinson, H. Van Ryswyk, and J. T. Hupp, *Energ. Environ. Sci.*, **1**, 66 (2008).
- [16] D. K. Hwang, D. Song, S. S. Jeon, T. H. Han, Y. S. Kang, and S. S. Im, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 859 (2014).
- [17] J. Qu, G. R. Li, and X. P. Gao, *Energ Environ Sci.*, **3**, 2003 (2010).