

졸겔법을 통한 TiO₂ 합성 및 pH에 따른 DSSC의 전기화학적 특성

박아름¹, 김선훈¹, 김두근¹, 구할본², 기현철^{1,a}

¹ 한국광기술원 한국광융합시스템연구센터

² 전남대학교 전기공학과

Synthesis of TiO₂ by Sol-gel Method and Electrochemical Properties of DSSCs with Controlling pH

A-reum Park¹, Seon-Hoon Kim¹, Doo-Gun Kim¹, Hal-Bon Gu², and Hyun-Chul Ki^{1,a}

¹ Korea Photonics Technology Institute, Photonics Fusion System Research Center, Gwangju 500-779, Korea

² Chonnam National University Electrical Engineering, Department of Electrical Engineering, Gwangju 500-757, Korea

(Received May 21, 2012; Revised July 2, 2012; Accepted July 16, 2012)

Abstract: The sol-gel method has been widely used to synthesize the TiO₂ for dye sensitized solar cells and has advantages of easily fabrication process, controlling the TiO₂ phase and getting transparent thin-film composed of the TiO₂. In this paper, we synthesized the crystalline TiO₂ by sol-gel method controlled by the quantity ratio of Nitric acid and Ammonium hydroxide additives. The best efficiency result was obtained by 0.05 M Ammonium hydroxide and that results of Voc, Jsc, FF, and efficiency were 0.68 V, 3.28 mA/cm², 58.14 and 5.21%, respectively.

Keywords: DSSC, TiO₂, Sol-gel

1. 서 론

염료감응 태양전지는 투명한 전도성 기관 위에 나노 크기의 산화물 반도체가 코팅되어 있는 광전극과 광전극의 산화물 반도체의 입자 표면에 흡착된 염료 분자, 투명한 전도성 기관 위에 백금 또는 카본 등을 코팅한 상대전극, 샌드위치 구조로 조립된 광전극과 상대전극 사이에 채워진 전해질로 구성되어 있다. 염료감응 태양전지에 태양빛이 입사하면 투명기관과 전극을 투과한 광양자는 염료에 의해 흡수되고 염료는 광자 에너지에 의해 전자를 생성한다 [1]. 이처럼 태양광의 흡수와 전자의 생성은 산화물 반도체가 아닌 염료에서 이루어지며 산화물 반도체는 염료 저장 능력

을 통해 염료 분자를 흡수하는 역할과 동시에 염료에서 생성된 전자가 전도성 기관까지 흐를 수 있도록 전자의 통로의 역할을 한다. 따라서 염료감응 태양전지의 광전류는 산화물 반도체에 흡착된 염료의 양에 크게 의존하며 염료의 흡착량을 증가시키기 위해 전극의 유효표면적을 넓히는 것이 바람직하다 [2]. 그러므로 염료감응 태양전지의 고 효율화를 실현하는 데 있어서 염료의 저장능력을 가진 산화물 반도체의 입자 크기, 형상, 결정성 등을 제어하는 것은 매우 중요하다.

염료감응 태양전지 제작에 사용되는 산화물 반도체로는 TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃ 등이 있으며 이중 TiO₂는 염료감응 태양전지에서 상대적으로 높은 에너지 밴드갭, 우수한 안정성, 낮은 표면상태, 높은 기전력, 낮은 재결합 확률 등으로 인해 광전극 소재

a. Corresponding author; kihc@kopti.re.kr

로 가장 많이 사용되고 있으며 현재까지 가장 우수한 효율을 보고하고 있다 [3].

TiO₂의 합성 방법으로는 수열합성법, 용매열합성법, 졸겔법 등이 있다. 이 중 졸겔법은 얇고 투명한 박막을 제작하는 것이 가능하여 널리 사용되며 졸겔 공정상 교반 시간, 온도, 첨가물의 비율, 촉매의 종류와 양 등 매우 다양한 매개변수를 통해 결정상과 입자크기, 모양 등을 자유롭게 조절할 수 있다 [4,5].

현재까지 TiO₂의 합성법으로 졸겔법에 대한 많은 연구들이 진행되어 왔다. 대부분의 연구에서 TiO₂를 합성 상 용매로 알코올계 용매를 사용하였다. 알코올계 용매를 사용한 경우 출발물질인 티타늄 알콕사이드의 분산은 매우 잘 이루어지나 공정상 가수반응을 진행시키기 위해 증류수를 별도로 첨가해야하는 복잡성이 있고 합성된 TiO₂의 결정성이 낮다는 단점이 있다.

티타늄 알콕사이드의 용매로 증류수를 사용할 경우 티타늄 알콕사이드의 분산과 동시에 가수반응이 진행되어 공정이 간소화되고 상대적으로 더 우수한 결정성을 가진 TiO₂를 합성하는 것이 가능하다.

본 실험에서는 고효율 염료감응 태양전지용 TiO₂를 합성하기 위해 졸겔법을 사용하되 티타늄 알콕사이드의 용매로 증류수를 첨가하였으며 졸겔 공정상 첨가되는 촉매의 종류와 양에 따른 특성을 분석하여 졸겔법을 최적화하였다.

2. 실험 방법

2.1 물질

본 실험에서는 졸겔법으로 TiO₂를 합성하기 위해 출발물질로 TTIP (titanium tetra-isopropoxide, 99.95%, Junsei Co.)를 용매로 증류수를 사용하였으며 촉매로 질산(Sigmaaldrich Co.)과 암모니아수 (Sigmaaldrich Co.)를 사용하였다.

Table 1. Manufacturing condition depending on catalyst.

| Sample name Additive Content | Sample name | | | | | | |
|---------------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | NEU | H1 | H2 | H3 | OH1 | OH2 | OH3 |
| Nitric acid | 0 M | 0.05 M | 0.10 M | 0.15 M | 0 M | 0 M | 0 M |
| Ammonium hydroxide | 0 M | 0 M | 0 M | 0 M | 0.05 M | 0.10 M | 0.15 M |

TiO₂ 페이스트는 바인더와 용매, 증점제로 각각 하이드로프로필 셀룰로오스 (hydropropyl cellulose, sigma aldrich Co., St. Louis, U.S.A.)와 증류수, 아세틸 아세톤 (acetyl acetone, 99%, KANTOCJEMI CAL Co. INC.)을 사용하여 제조되었다.

염료는 N719 (Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanat-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium))를 에탄올 용매에 0.5 mM로 12시간 동안 용해하여 사용하였고 전해질은 lithium iodide 0.5 M (99.9%, ALDRICH, USA), DMP II 0.6 M (Solaronix SA, USA), 4-tert-butyl pyridine (ALDRICH, USA) 0.5 M을 3-methoxy propionitrile (99%, Wako, Japan) 10 ml 용매에 12시간 용해시켜 제조하였다.

2.2 졸겔법에 의한 TiO₂ 졸의 합성

졸겔법을 이용한 TiO₂ 합성 과정을 그림 1에 나타내었다. TiO₂ 졸은 TTIP (titanium tetra-isopropoxide,

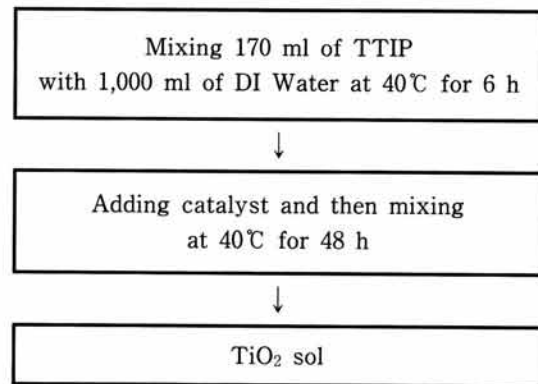


Fig. 1. Flow chart of preparation of TiO₂ sol by sol-gel method.

99.95%, Junsei Co.)와 증류수를 40°C로 설정한 반응조에 주입 후 250 rpm에서 혼합하였다. 이 때 증류수는 TTIP를 분산시키고 TTIP의 OR기를 hydroxyl을

groups으로 치환하는 가수분해를 유발한다 [6]. 교반을 통해 가수분해가 충분히 진행되면 촉매를 첨가하여 반응 속도를 조정한 뒤 48시간 동안 교반시킨다. 사용된 촉매는 산성 물질인 질산과 염기성 물질인 암모니아수이며 각각의 첨가량을 표 1에 나타내었다.

2.3 TiO₂ 페이스트 제조

합성된 TiO₂ 졸은 100℃에서 12시간 동안 건조시켜 용매를 증발시킨 후 분쇄하여 무정형 구조의 TiO₂ 분말로 얻어졌다. 분말에 결정성을 나타내기 위해 500℃에서 1시간 동안 열처리를 하여 결정질의 TiO₂ 분말을 합성하였다. 합성한 TiO₂ 분말은 증류수와 아세틸아세톤 (acetyl acetone, 99%, KANTOCJEMICAL Co. INC.), 그리고 하이드로프로필 셀룰로오스 (hydropropyl cellulose, sigma aldrich Co., St. Louis, U.S.A.)를 볼밀링기 (Pulverisette 6, FRITSCH GmbH, Germany)를 이용하여 300 rpm에서 12시간 동안 밀링하여 페이스트로 제조되었다.

2.4 염료감응 태양전지의 제작

염료감응 태양전지의 광전극 제작을 위해 제조된 TiO₂ 페이스트는 FTO (fluorine-tin-oxide, 8 Ω/sq, thickness:2.2 mm) 기판 위에 0.5×0.5 cm²의 크기로 squeeze-printing 방법을 통해 코팅한 뒤 450℃에서 30분 동안 열처리하였다. 열처리하여 얻어진 광전극은 N719 염료에 12시간 동안 함침하여 제작되었다. 염료감응 태양전지의 상대전극 제작을 위해 FTO 기판 위에 백금 촉매졸 (Pt Catalysts Sol, Solaronix SA.)을 squeeze-printing 방법을 통해 코팅한 뒤 450℃에서 30분 동안 열처리하였다.

광전극과 상대전극은 Solaronix SA의 고분자 필름 (SX 1170-60, d= 60 μm)을 사용하여 샌드위치 형태로 조립하였고 전해질 주입 구멍을 통해 전해질 주입 후 구멍을 sealing하여 염료감응 태양전지를 완성하였다.

2.5 분석방법

제조된 TiO₂ 페이스트는 0.5×0.5 cm²의 크기의 염료감응 태양전지로 제작되었다. 광전극의 결정상과 표면형상을 관찰하기 위하여 XRD와 FE-SEM을 이용하여 분석하였고 solar simulator LAB50, Polaronix K201

(맥사이언스, Korea)을 이용하여 1,000 W Xe Arc 램프와 AM1.5 조건에서 염료감응 태양전지의 광전류-전압 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TiO₂졸 제조과정 중, 촉매의 종류와 첨가량을 표 1과 같이 변화시켜 제조한 페이스트를 이용하여 제작된 TiO₂ 박막의 결정상은 x-ray 스펙트럼 (x-ray diffraction, XRD)으로 분석되었다. 그림 2로부터 산성 촉매가 첨가된 H1, H2, H3의 경우 2θ=25.365, 48.145에서 아나타제상 피크가 나타났으며 2θ=27.830에서 루타일상 피크가 나타났다. 이것은 두 가지 동소체 TiO₂가 혼합된 것을 의미한다. 산성 촉매의 첨가량이 증가되었을 때 루타일상 피크는 점차 증가되는 반면 아나타제상 피크는 감소하는 경향을 보였다.

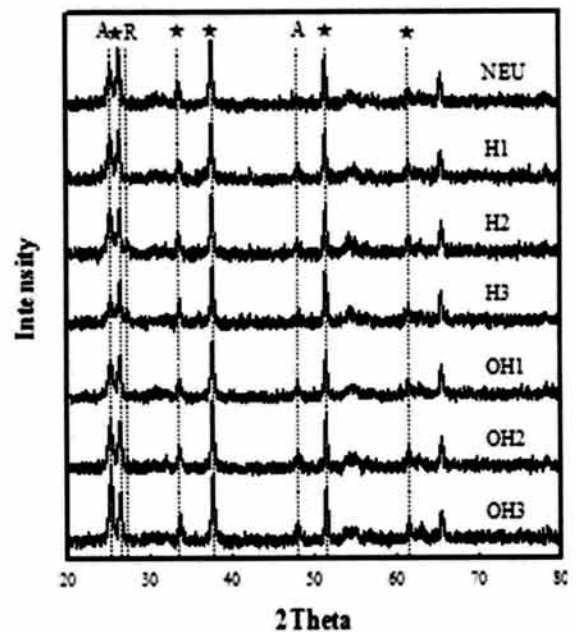


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ films of the DSSC prepared by using NEU, H1, H2, H3, OH1, OH2 and OH3. '★' means FTO peak.

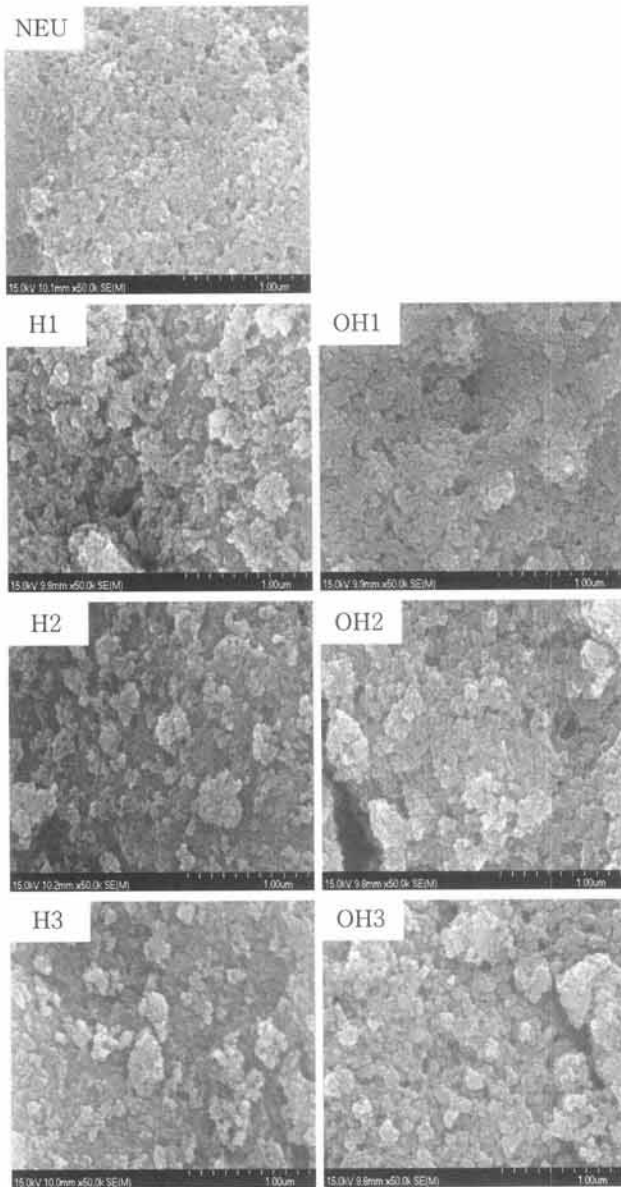


Fig. 3. FE-SEM images of surface morphology of TiO₂ thin films prepared by using NEU, H1, H2, H3, OH1, OH2 and OH3.

촉매를 첨가하지 않은 NEU와 염기성 촉매가 첨가된 OH1, OH2, OH3의 경우 순수한 아나타제상 피크가 나타났으며 염기성 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 아나타제상 피크가 더 강하게 나타났다.

줄겔 공정 상 산성 촉매의 첨가는 아나타제 TiO₂에서 루타일 TiO₂로 상전이를 가속하였고 첨가량이 증가할수록 가속화 정도 또한 증가한 것으로 판단된다 [7]. 반면 염기성 촉매의 경우 아나타제

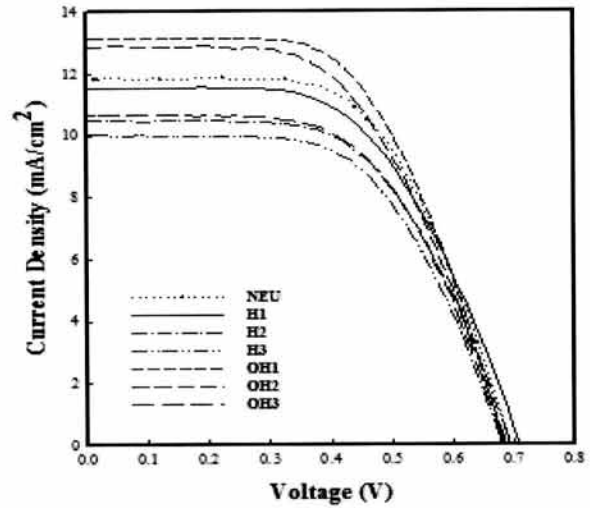


Fig. 4. I-V curve of the DSSC prepared by using NEU, H1, H2, H3, OH1, OH2 and OH3.

TiO₂에서 루타일 TiO₂로 상전이를 지연시켰으며 이러한 특성은 첨가량이 증가할수록 강하게 나타났다.

XRD 분석 결과에서 TiO₂ 입자 크기는 Scherrer 식으로 계산하였고, 식은 다음과 같다.

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

D_{hkl} : grain size (Å, hkl에 수직 방향)

λ : 측정 X선 파장 (Å)

β : grain sizedp 의한 회절선의 퍼짐 (ard)

θ : 회절선의 브래그 각

K : 상수 (β 와 D의 상수로써 다르다)

(단, β 에 반가폭 (FWHM: full width half maximum) $\beta_{1/2}(rad)$ 을 이용하면, $K=0.9$)

계산 결과 NEU, OH1, OH2 및 OH3의 입자 크기는 약 15 nm 정도로 유사하게 나타난 반면 H1, H2 및 H3의 입자 크기는 약 18 nm로 계산되었다.

이와 같은 결과는 줄겔 공정 촉매의 첨가는 상전이 속도 뿐 아니라 입자의 성장 속도에도 영향을 미친다는 것을 의미한다. 상전이 속도에 대한 결과와 일치하여 염기성 촉매는 입자의 크기 성장 속도를 지연시킨 반면 산성 촉매는 입자의 크기 성장 속도를 가속하였다.

Table 2. Data of the DSSC prepared by using NEU, H1, H2, H3, OH1, OH2 and OH3.

| Sample | Voc | Jsc | FF | Efficiency |
|--------|------|------|------|------------|
| NEU | 0.69 | 11.9 | 59.1 | 4.9 |
| H1 | 0.71 | 11.6 | 56.3 | 4.6 |
| H2 | 0.69 | 10.5 | 58.0 | 4.2 |
| H3 | 0.68 | 10.0 | 58.8 | 4.0 |
| OH1 | 0.68 | 13.1 | 58.2 | 5.2 |
| OH2 | 0.69 | 12.9 | 55.6 | 4.9 |
| OH3 | 0.68 | 10.7 | 58.2 | 4.3 |

촉매의 첨가에 따른 표면적 특성 변화를 확인하기 위해 제조된 TiO₂ 박막의 FE-SEM 결과를 그림 3에 나타내었다. H1의 경우 10~20 nm의 작은 입자들로 이루어진 반면에 H2의 경우 10~20 nm의 작은 입자들 사이에 30~50 nm 정도의 큰 입자가 일부 생성된 것을 확인하였다. 산성 촉매와 달리 염기성 촉매를 첨가한 OH1, OH2, OH3의 경우 모두 10~20 nm의 작은 입자들로 이루어져 있었다.

또한 산성 촉매와 염기성 촉매 모두 촉매의 첨가에 따라 TiO₂의 응집 현상이 나타났으며 첨가량이 증가할수록 응집정도가 심해지는 것을 확인하였다.

이와 같은 결과로 산성 촉매의 첨가는 루타일로의 상전이 뿐 아니라 입자의 성장에도 영향을 주었으며 반면 염기성 촉매의 첨가는 상전이를 억제함과 동시에 입자 성장도 이루어지지 않았다. TiO₂의 응집 현상은 TiO₂의 분산이 잘 이루어지지 않았다는 것을 의미하며 촉매를 첨가하지 않은 NEU와 염기성 촉매를 0.05 M 첨가한 OH1의 경우 미세한 입자들이 서로 응집되지 않은 채 잘 분산되어 있는 모습을 나타내고 있다.

촉매의 첨가에 따른 NEU, H1, H2, H3, OH1, OH2, OH3 페이스트를 이용하여 제작한 염료감응태양전지의 광전변환효율을 그림 4에 나타내었고 이들의 상세한 광전류-전압 특성 데이터는 표 2에 나타내었다. 광전변환효율은 산성 촉매와 염기성 촉매의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 또한 같은 농도의 촉매를 첨가하였을 때 염기성 촉매를 첨가한 경우 산성 촉매를 첨가한 경우보다 더 높은 효율이 얻어졌다. XRD 분석에서 알 수 있듯이 산성 촉매를 첨가함으로써 아나타제 TiO₂의 일부가 루타일

TiO₂로 상전이 되었기 때문에 염기성 촉매를 첨가한 경우보다 효율이 감소한 것으로 판단할 수 있다.

또한 각 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 TiO₂ 입자들 간의 응집이 발생하여 효율이 저하되는 것으로 판단된다.

결과적으로 OH1에서 가장 우수한 효율 특성을 확인할 수 있었으며 이때의 개방전압, 전류밀도, FF 및 광전 변환효율은 각각 0.68 V, 13.1 mA/cm², 58.2% 및 5.2%를 나타내었다.

4. 결론

본 실험에서는 졸겔법을 통해 TiO₂를 합성하여 염료감응 태양전지 제작에 사용하였고 졸겔 공정 상 촉매의 첨가에 따른 영향에 대해 분석하였다. 즉, 졸겔 공정 상 산성 촉매 또는 염기성 촉매를 첨가하여 반응 속도를 변화시키고자 하였고 첨가량에 따른 변화를 확인하였다. XRD와 FE-SEM 분석 결과 산성 촉매의 첨가는 아나타제 TiO₂를 루타일상으로 전이되는 속도를 가속시켰으며 입자의 성장에도 영향을 미친 반면에 염기성 촉매의 첨가는 산성 촉매와 반대의 결과를 초래하였다. 또한 산성 촉매와 염기성 촉매 모두 촉매를 첨가함으로써 TiO₂ 입자가 응집되는 현상이 나타났으며 첨가량이 증가할수록 이와 같은 현상이 크게 일어났다.

염기성 촉매를 0.05 M 첨가한 OH1은 순수한 아나타제 TiO₂로 이루어져 있었으며 10~20 nm 크기의 매우 균일한 입자들이 응집되지 않은 형태로 일어났다. 그 결과로 5.2%의 가장 우수한 광전 변환효율을 나타냈으며 이때 개방전압, 전류밀도, FF은 각각 0.68 V, 13.1 mA/cm² 및 58.2%를 나타내었다

감사의 글

본 연구는 2011년도 지식경제부 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20113030010050)

REFERENCES

- [1] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Humpbry-Baker, E. Miiler, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel,

- Am. Chem. Soc.*, 115, 6382 (1993).
- [2] V. Dhasa, S. Mudulia, S. Agarkara, A. Ranaa, B. Hannoverb, R. Banerjeea, and S. Ogale, *Sol. Energy*, 85, 1213 (2011).
- [3] R. Katoh, A. Furube, M. Murai, Y. Tamaki, *C. R. Chim.*, 9, 639 (2006).
- [4] K. Asagoe, Y. Suzuki, S. Ngamsinlapasathian, and S. Yoshikawa, *Journal of Physics: Conference Series*, 61, 1112 (2007).
- [5] V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose, and S. Ramakrishna, *Mater. Sci. Eng., R*: doi:10.1016/j.mser.2008.09.001 (2008).
- [6] B. L. Bischoff and M. A. Anderson, *Chem. Mater.*, 7, (1995).
- [7] J. D. Wright and A. J. M. Sommerdijk (Gordon and Breach Science Publishers, 2001).