

# 염료태양전지용 다공질 구조 TiO<sub>2</sub> 박막 제작 및 특성 평가

(Synthesis of nanoporous TiO<sub>2</sub> films for dye-sensitized solar cells application)

한덕우<sup>1</sup>, 박병욱<sup>1</sup>, 곽동주<sup>1</sup>, 성열문<sup>1</sup>, 이돈규<sup>2</sup>

Deok-Woo Han<sup>1</sup>, Byung-Wook Park<sup>1</sup>, Dong-Joo Kwak<sup>1</sup>, Youl-Moon Sung<sup>1</sup>, Don-Kyu Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>경성대학교 전기전자공학과

<sup>2</sup>동의대학교 교양교육원

<sup>1</sup>Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungsung University

<sup>2</sup>Office of General Education, Dong-Eui University

## Abstract

본 연구에서는 Ketjen black을 이용한 DSCs (Dye-sensitized solar cells)용 다공질의 TiO<sub>2</sub> nano-powder 제작기술을 제안한다. TiO<sub>2</sub> powder는 sol-gel연소법에 의해 Ti-isopropoxide와 2-propanol을 사용하여 제작되었으며, Ketjen black의 함량(0g~2g)을 달리하여 제작된 TiO<sub>2</sub> nano-powder의 다공성과 입자의 크기, 결정성등의 특성을 고찰하였다. 또한 이러한 TiO<sub>2</sub> powder를 paste로 만들어 다른 열처리 온도(100℃~600℃)에서 TiO<sub>2</sub> 박막을 이용한 DSCs를 제작한 후 그 효율을 측정하였다. 그 결과 Ketjen black 1g을 함유시켜 만들어진 TiO<sub>2</sub> powder의 다공성과 입자 크기가 가장 우수한 것으로 FE-SEM의 측정결과 나타났으며, 또한 이 때의 TiO<sub>2</sub> powder는 FT-IR의 측정 결과, Ti-O-Ti의 결합구조를 가진 성분과 H<sub>2</sub>O 성분으로 구성 되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 여러 온도에서 제작된 DSCs 실험 셀 중 500℃의 열처리 공정을 거쳐 제작된 셀의 효율이 가장 높은 효율인 5.46%를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

## 1. 서 론

상용 실리콘 태양전지는 높은 가격과 원료고갈의 문제를 가지고 있으며, 또한 고가의 공정설비와 복잡한 제조과정으로 인해 사업적인 측면에서 한계를 나타내고 있다. 유기태양전지는 불안전성과 낮은 에너지 변환효율로 인하여 아직은 순수 기초연구에 주력하고 있는 상황이다. 이러한 가운데 많은 태양전지 중 낮은 가격과 비교적 높은 에너지 변환 효율을 가지고 있는 염료감용형 태양전지(Dye-sensitized solar cells : 이하 DSCs)는 많은 연구자들로 부터 관심을 받고 있다.[1]

현재 10%이상의 변환효율에 도달한 염료감용형 태양전지(DSCs)는 실리콘계와 비교하여 공정과정의 단순화와 저가의 재료를 사용하여, 매우 낮은 가격(약 1/5배)에 제작이 가능하며, 다양한 응용가능성을 지니고 있어 [2], 세계적으로 많은 연구기관들과 기업들의 집중적인 연구가 행해지고 있다. DSCs 기술개발의 핵심은 첫째, 나노 결정산화물의 입자크기형상, 결정성, 표면상태를 조절하는 기술의 개발과 둘째, 전자교환능력의 탁월해야하고 장기적 안정성이 뛰어나야 한다. 셋째, 빛과 열 안정성이 확보되며 나노 산화물 반도체 표면과 견고한 화학적인 결합을 가지고 넓은 파장의 빛을 흡수할 수 있는 염료의 개발, 넷째, 완전 고체형 염료감용 태양전지 개발을 위한 고분자 매질의 전해질 개발이 필요하다.[3]

이러한 염료감용 태양전지(DSCs)에서 가장 주목받고

있는 연구테마는 광촉매이다. 염료를 흡착할 수 있는 전극소재는 밴드갭의 에너지가 큰 반도체 나노결정(직경 15nm~20nm) 산화물을 사용한다. 나노 크기의 물질을 사용하는 이유는 입자 크기 감소에 의한 비표면적 증가로 보다 많은 양의 염료분자를 흡착시킬 수 있기 때문이다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면에 표면상태수가 증가하여 재결합 자리를 제공하게 되는 단점도 가지고 있다. 따라서 표면적(surface area), 결정성(crystallinity), 입자크기(average particle size), 형태(morphology), 그리고 다공성(porosity)을 조절하는 기술은 염료감용형 태양전지에서 매우 중요한 연구 분야 중의 하나로 인식되고 있다.[4]

현재 염료감용형 태양전지의 광전극으로 가장 많이 쓰이는 산화물은 TiO<sub>2</sub>이다. TiO<sub>2</sub>은 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며[5], 인체에 무해하고 가격이 저렴하며 광산화반응 활성도에 있어서도 TiO<sub>2</sub> (anatase) > TiO<sub>2</sub> (rutile) > ZnO > ZrO<sub>2</sub> > SnO<sub>2</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순으로, TiO<sub>2</sub>(anatase)가 가장 큰 활성도를 보이고 있다. 따라서 실제 응용면에서 TiO<sub>2</sub>은 현재까지 유일한 광촉매로 인식되고 있다.

본 연구에서는 이러한 TiO<sub>2</sub>의 sol-gel 연소법에 의한 제작시 Ketjen black(Carbon black 계열)을 첨가하여 다공질로 형성 시키는 실험을 행하였다. 그와 동시에 Ketjen black의 첨가량을 조절하여, 다양한 조건에서의 TiO<sub>2</sub> powder를 제작하여 그 특성에 대하여 관찰하였

다. 그리고 이러한 조건으로 제작된 TiO<sub>2</sub> paste의 다양한 열처리 온도에 따른 염료감응 태양전지의 변환효율 등의 특성도 함께 고찰하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 TiO<sub>2</sub> powder의 제작

<그림1>과 같이 TiO<sub>2</sub> nano-powder는 Ti-isopropoxide(Junsei chemical Co., Ltd)와 2-propanol(99.5%)를 출발물질로써 교반시킨다. 그 후에 TiO<sub>2</sub>의 다공질 특성을 위해 KETJEN BLACK을 첨가시킨 후 stirrer로써 서로 교반시켜준 다음 촉매제인 NH<sub>4</sub>OH aqueous solution을 주기적으로 한방울씩 떨어뜨려 용액을 gel상태로 변화시켰다. 제작된 gel상태의 TiO<sub>2</sub>는 120℃에서 2시간 동안 건조시킨 후 500℃에서 2시간 30분동안 열처리하여 TiO<sub>2</sub> nano-powder를 제작하였다.

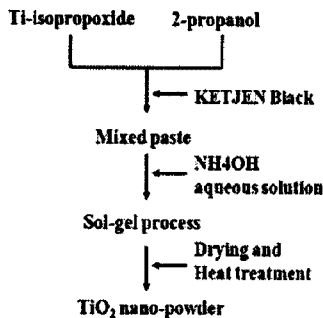


그림 1. TiO<sub>2</sub> nano-powder의 제작 공정

본 실험에서는 TiO<sub>2</sub>의 다공질의 특성을 알아보기 위하여 Ketjen black의 첨가량을 <표1. 실험1>과 같은 조건으로 첨가하여 실험을 행하였다. 이렇게 완성된 TiO<sub>2</sub> nano-powder의 결정성 및 결정성분을 조사하기 위하여 X-ray diffraction(XRD; Rigaku Co., D/max 2100H, Japan)를 사용하여 20°~80° 범위의 회절각(2θ)에서 회절 분석 하였으며, 입자의 형태(particle morphology)와 크기(size)를 알아보기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope System(FE-SEM; FEI Co., Quanta 200 FEG)를 사용하여 측정하였다. 또한 FT-IR spectrophotometer를 이용하여 H<sub>2</sub>O나 carboxylate와 같은 종류들에서 흡수된 파장을 토대로 하여 물질의 성분들을 조사하였다.

표 1. Ketjen black 첨가량과 TiO<sub>2</sub>박막의 열처리 조건

실험 1		실험 2	
KETJEN BLACK 첨가량 (g)	0	TiO <sub>2</sub> paste 박막의 열처리 온도 (℃)	100
	0.2		200
	0.4		300
	0.6		400
	0.8		500
	1		600
	2		

### 2.2 TiO<sub>2</sub> nano-powder의 특성

<그림2>는 Ketjen black의 함유량에 따른 TiO<sub>2</sub> powder의 표면적 특성을 알아보기 위해 촬영한 FE-SEM사진이다. Ketjen black의 양이 증가함에 따라 powder의 다공성이 더 좋아짐을 확인할 수 있었다. 또한 Ketjen black의 함유량은 sol-gel process와 함께 TiO<sub>2</sub> powder의 제작 과정에 있어서 입자의 크기에도 영향을 미친다는 사실 또한 알 수 있었다.

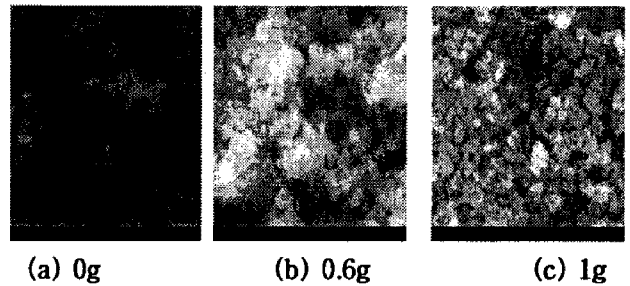


그림 2. Ketjen black 함량에 따른 TiO<sub>2</sub> powder FE-SEM 사진

본 실험에서 Ketjen black 함유량은 <표1>의 실험 1과 같이 0g~2g의 범위에서 실험을 하였지만, TiO<sub>2</sub> gel의 열처리 과정에서 Ketjen black의 성분을 제거함에 있어서 그 양이 많아짐에 따라 열처리의 시간이 길어지게 된다.[6] 시간을 일정하게 하기 위해서는 열처리 시간이나 열처리 온도 중 한 가지를 늘려주거나 증가시켜야 하는데, 열처리의 온도 증가 시 TiO<sub>2</sub>의 성분이 anatase가 아닌 rutile로 변화가 일어나 시간을 늘려서 실험하였다. 그 결과 TiO<sub>2</sub>의 성분이 다르게 변화하였고, 그 변화는 XRD의 측정결과<그림3>로부터 알 수 있다. 0g~1g의 Ketjen black을 함유시킨 TiO<sub>2</sub>는 보통의 TiO<sub>2</sub> anatase와 같은 회절각인 25.4°(2θ)에서 피크값을 보였지만, Ketjen black 2g의 TiO<sub>2</sub>는 다른 회절각인 25.6°(2θ)에서 피크값을 보이고 있다. 본 실험은 다공질을 가지는 TiO<sub>2</sub> powder의 제조에 있어서 Ketjen black 함유량은 1g이 가장 좋다는 것을 보여주고 있다.

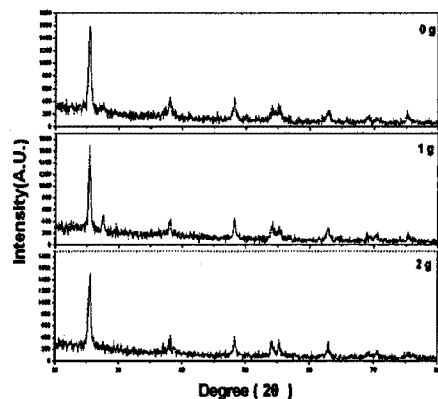


그림 3. Ketjen black 함량에 따른 TiO<sub>2</sub> powder XRD 결과

### 2.3 DSCs의 요소 재료의 제조

Dye는 N719(Ruthenium 535 bis-TBA : cis-bis(isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium) 0.035g을 Acetonitrile 50ml와 tert-Butanol 50ml 용매를 사용하여 제조하였다. 현재 가장 많이 쓰이고 있는 염료는 Black dye, N719, N3등이 있으나 이 중 효율이나 제작 코스트 고려시 가장 유리한 N719를 본 실험에서는 사용하였다. electrolyte는 Acetonitrile 5ml와 4-tert-butylpyridine 0.392g을 혼합한 용매에 Iodine 0.0635g과 Lithium Iodide 0.335g을 혼합하여 초음파 세척기로 충분히 혼합하여 제조하였다. Pt 촉매 전극은  $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$  0.05179g을 Isopropanol 10ml에 혼합하여 초음파 세척기를 이용하여 충분히 분산시켜 준다. 현재 가장 많이 쓰이고 있는 염료는 Black dye, N719, N3등이 있으나 이 중 효율이나 제작 코스트 고려시 가장 유리한 N719를 본 실험에서는 사용하였다.

### 2.4 $TiO_2$ paste의 열처리 온도에 따른 DSCs 셀의 제작

다공성이 가장 우수한 Ketjen black 1g을 투여하여 제작된  $TiO_2$  powder를 이용하여  $TiO_2$  paste를 만든 후 <그림4>와 같이 DSCs

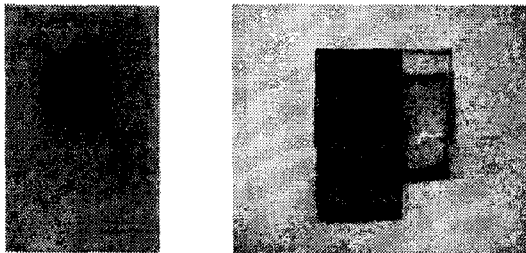
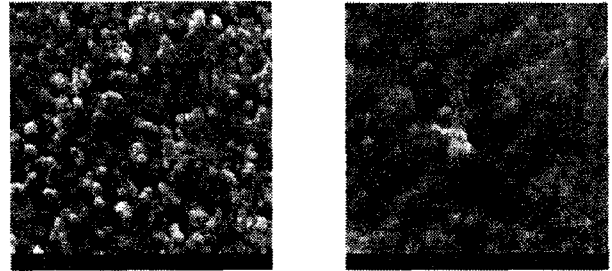


그림 4. 5mm×5mm DSCs 셀

(5mm×5mm)을 제작하였다. 셀 제작시 균일한  $10\mu m$ 두께의  $TiO_2$ 박막을 위해 스크린 프린팅 공정을 사용하였으며,  $TiO_2$ 가 증착된 FTO glass를 준비된 N719 염료에 담구어 24시간 동안 염료를 nano-porous  $TiO_2$ 에 충분히 흡착시켰다. 그리고 전해질의 산화 환원 반응을 돕는 촉매 전극은 준비된  $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$  용액을 FTO glass에 몇방울 떨어뜨려 퍼트린 후  $450^\circ C$ 에서 30분간 열처리를 시킨 후 준비하였다. 이렇게 준비된 Working electrode와 counter electrode를 Solaronix의 SX1170-60  $60\mu m$ 두께의 sealing 재료를 사용하여  $120^\circ C$ 의 열풍 건조기에서 3분 동안 열처리를 통해서 부착하고 전해질을 흡입 시킨 후 흡입구를 sealing 재료와 cover glass로 부착시켜 밀봉하였다. <표1>의 실험 2와 같이  $TiO_2$  박막의 열처리 온도조건을 다르게 하여 DSCs의 변환 효율을 측정하였다. DSCs의 I-V curve, 변환효율 등의

특성은 광원 AM 1.5에서 2400 sourcemeter (KEITHLEY Co. Ltd)로써 측정하였다.

### 2.5 열처리 온도에 따른 DSCs 셀의 효율



(a) 열처리 전

(b) 열처리 후

그림 5.  $TiO_2$  박막의 열처리 공정에 따른 FE-SEM 사진

<그림5>은 열처리 공정에 따른  $TiO_2$  박막의 particle morphology를 Field Emission Scanning Electron Microscope System(FE-SEM; FEI Co., Quanta 200 FEG)를 사용하여 측정한 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 열처리를 하기 전에 비해 열처리 후의  $TiO_2$  입자들이 서로 간에 유착 현상을 보이며 전체적으로 벌크 형태를 보이고 있다. 이 결과로부터, 열처리 공정에 의해 TCO 및  $TiO_2$  입자 간의 전기적 Necking이 향상되어, 셀 내의 광전변환 경로 상에서 전자의 이동이 효율적으로 향상되는데 기여하는 것을 알 수 있다.

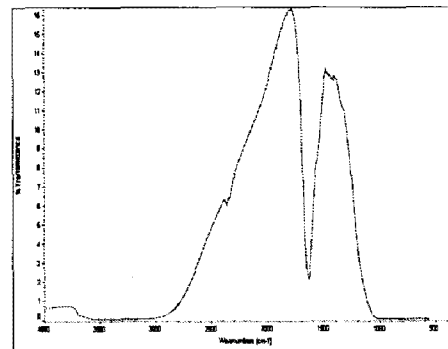


그림 6. Ketjen Black 1g의 함유량을 가진  $TiO_2$ 의 FT-IR spectr 측정 결과

<그림6>은 nano-porous  $TiO_2$ 의 FT-IR spectroscopy 결과이다. FT-IR은  $H_2O$ 나 carboxylate와 같은 종류들에서 흡수된 파장을 토대로 하여 성분을 조사하였다. 약 wavenumber  $3100\text{ cm}^{-1}$  이상에서는 광흡수가 일어나는 것으로 봐서  $H_2O$ 에서 광 흡수가 일어남을 알 수 있으며, 역시 wavenumber  $1600\text{ cm}^{-1}$  부근에서 급격한

변화가 있는 것으로 봐서 역시 H<sub>2</sub>O에서 광흡수가 일어나는 것으로 예상된다. 그리고 wavenumber 1000 cm<sup>-1</sup> 이하에서 광흡수가 일어나는 것으로 봐서 Ti-O-Ti에서 대부분의 광흡수가 일어날 것이라 예상된다.[7-8]

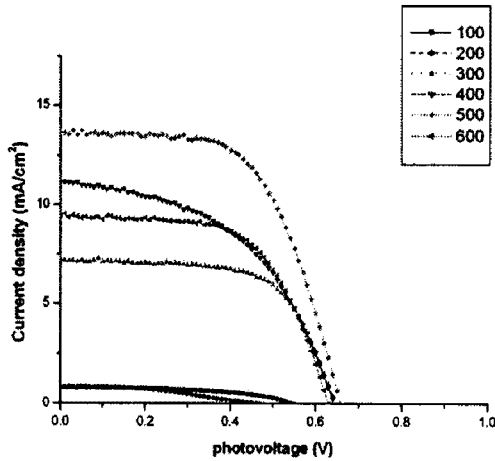


그림 7. 열처리 온도에 따른 DSCs의 I-V곡선

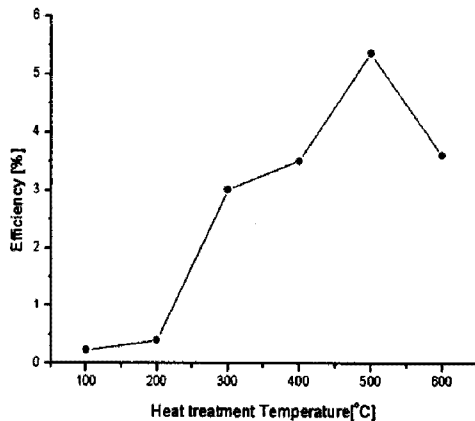


그림 8. 열처리 온도에 따른 DSCs 효율

<그림7, 8>는 제작된 DSCs의 열처리 온도에 따른 특성을 나타내고 있다. <그림7>에서 보는 바와 같이 500 °C의 열처리 온도에서 가장 좋은 I-V Curve 특성을 나타내고 있으며, 변환효율 또한 5.46%로써 가장 높은 효율을 나타내고 있다<그림8>. 열처리 500 °C 이하 온도에서의 열처리는 온도가 높아질수록 DSCs의 특성도 우수해지지만, 그 이상의 온도에서는 다시 셀의 특성이 나빠짐을 그래프의 결과로써 확인할 수 있다.

### 3. 결 론

본 연구는 고효율의 DSCs를 제작하기 위한 기초연구로서, 나노레벨의 다공질 TiO<sub>2</sub> powder 제작의 최적 공정조건을 조사하였다. 다공질의 TiO<sub>2</sub> powder 제작을

위하여 Ketjen black을 함유시킨 sol-gel법을 시행하였다. 실험 결과, 1g의 Ketjen black을 함유한 powder의 특성이 가장 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 최적 조건 하에서 구해진 TiO<sub>2</sub> powder를 이용하여 제작된 DSCs는 온도 500 °C에서 열처리 공정을 통해 5.46%의 비교적 우수한 효율을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

This research was financially supported by the Ministry of Education, Science Technology (MEST) and Korea Industrial Technology Foundation (KOTEF) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation. And Mr. J.H Hu and J. H. Kim were partly supported financially from the Brain Busan 21 program.

### [참 고 문 헌]

- [1] 박남규, 세라미스트, 제 10권, 제 1호, 45-52, 2007
- [2] B. O. Regan, M. Grätzel, Nature, 353(1991) 737.
- [3] Seok Joo Doh, et al., Applied Chemistry, Vol. 11, No. 2, 574-577, 2007.
- [4] B. Gao, et al., J. Solid State Chem. 179 (2006) 41.
- [5] J. B. Baxter, E. S. Aydil, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 053114.
- [6] Chi-Hwan Han, et. al., Material Letter(Elsevier) 61 (2007) 1701
- [7] Romana Khan, et. al., Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 28, No. 11, 1951-1957, 2007.
- [8] Peiro, A. M.; Peral, J.; Domingo, C.; Momenech, X.; Ayllon, J. A. Chem. Mater. 13, 2567, 2001.