

염료감응형 태양전지용 나노다공질 TiO₂ 전극막의 제조

이동윤, 구보근, 이원재, 송재성
한국전기연구원 전자기소자연구그룹

Manufacturing of mesoporous TiO₂ film for dye-sensitized solar cell

Dong-Yoon Lee, Bo-Kun Koo, Won-Jae Lee, Jae-Sung Song
KERI

Abstract

The mesoporous TiO₂ film for the dye-sensitized solar cell was prepared by the spin coating using nano particle TiO₂ slurry. In order to obtain the good dispersion of nano size TiO₂ particles in slurry, the pH of solvent, the sort and quantity of solvent additive and the quantity of surfactant were adjusted. The experimental range of pH was 2 ~ 4. The basic solvent for slurry was dilute HNO₃ and the solvent additives were ethylene glycol, propylene glycol and butylene glycol. The degree of particle dispersion was indirectly estimated by the viscosity of slurry and the microstructure after sintering. As results, the lower the pH of solvent was the lower the viscosity of the slurry became. The addition of ethylene glycol and propylene glycol to dilute HNO₃ brought about the lowering of viscosity and the enhancement of stability in slurry. The addition of surfactant lowered the viscosity of slurry. It was possible to obtain the homogeneous and uniformly dispersed mesoporous TiO₂ film using the dilute HNO₃ solvent of pH 2 with the addition of ethylene glycol, propylene glycol and neutral surfactant.

Key Words : TiO₂, slurry, viscosity, DSSC, mesoporous

1. 서 론

염료감응형 태양전지는 다공질 TiO₂ 전극막, 광감응형 염료, 전해질로 구성된 전기화학적 원리를 응용한 신형태양전지이다.¹⁾ 이 전지가 기존의 태양전지와 다른 근본적인 차이점은 기존의 태양전지의 경우 태양에너지의 흡수과정과 전자-정공 쌍이 분리되어 전기의 흐름을 만드는 과정이 반도체내에서 동시에 일어나는 것에 비해, 태양에너지의 흡수과정과 전하이동 과정이 분리되어 태양에너지 흡수는 염료가 담당하고, 전하의 이동은 전자의 형태로 TiO₂ 전극막(n-type 산화물반도체)에서 담당한다는 것이다.^{2,3)}

이때 TiO₂ 전극막은 태양광의 흡수량을 증가시키기 위해 가능한 한 많은 양의 염료를 표면에 흡착시킬 필요가 있고, 이를 위해 높은 비표면적을 지닌 나노다공질 형상으로 제조되어야 한다. TiO₂ 전극막을 제조하기 위해서는 다양한 방법이 사용되

고 있는데, 그 중 널리 사용되고 있는 방법으로는 sol-gel법, 나노입자 slurry법, CVD(chemical vapor deposition)법, 액상성장법 등이 있다. 이 중 대량 생산이 필요한 경우, TiO₂ 나노입자를 slurry 상태로 만들어 스핀코팅이나 스크린프린트 법으로 제조하는 방법이 실용적이다. TiO₂ 나노 slurry법에 의한 제조에 있어서 핵심은 용매 중에 나노입자의 분산도를 높여 입자간의 응집을 억제하여 균일하고, 미세한 다공질 막을 형성시키는 것이다.

나노입자의 분산도는 제타 포텐셜(zeta potential), 표면에너지, 점성측정에 의해 평가되어진다. 실용적으로는 점성 측정만으로도 slurry간의 상대적인 평가가 가능하므로 실제공정에서는 점성측정법을 이용하여 분산도를 평가하고 있다. TiO₂ 나노입자 slurry는 점도가 낮을수록 분산도가 높아지는 경향이 있다. 이에 따라 본 연구에서는 구형의 TiO₂ 나노입자를 이용하여 slurry를 제조하고, 이 slurry의 점도를 측정함으로써 여러 가지 slurry제조 조건에

서의 분산상태를 조사하였다. 또한 이때의 스핀코팅상태로 slurry 제조 조건과 스핀코팅과의 관계를 조사함으로써 최적의 slurry 제조조건을 결정하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험방법

그림1은 본 연구에서 사용된 실험의 공정도이다.

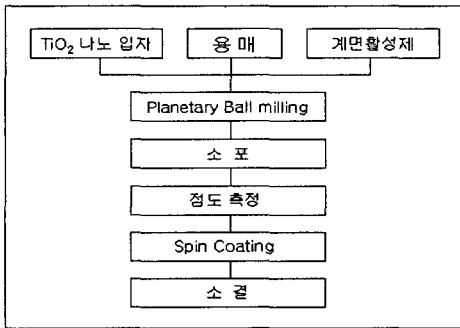


그림 1. Slurry 제조 공정도.

Fig. 1. The schematic diagram of experimental processes used in this work.

실험에 사용한 TiO₂ 나노분말은 Degussa AG사의 P25로서, rutile상과 anatase 상이 3:7로 혼제된 구형의 분말이다. 나노분말을 묽은 질산 수용액을 기본 용매로 하는 혼합용매와 함께 고에너지 planetary ball mill에서 ZrO₂ ball을 이용하여 slurry화하였다. 이때 실험에 사용된 TiO₂의 농도와 혼합용매의 성분조건은 표1과 같다. slurry 점도측정은 Brookfield사의 LVDV-II+ viscometer로 행하여 졌다.

세척된 ITO(Indium Tin oxide) 전도성 glass 위에 제조된 slurry를 떨어뜨린 후 1500rpm의 속도로 20초 동안 스핀코팅 하였고, 건조기를 이용해 충분히 건조시킨 후 필요에 따라 반복 코팅하였다.

소결은 분당 5°C 승온, 450°C에서 30분 열처리하였다. 소결 후 전극막은 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

표 1. Slurry 제조 조건.

Table 1. The experimental conditions of slurry manufacturing.

TiO ₂ 농도	용매 · 첨가제 종류	pH	계면활성제의 량
300~500 / ℓ (용매)	묽은 질산	2~4	0.17~5 / ℓ
	ethylene glycol (HOC ₂ H ₄ OH)		
	propylene glycol (C ₃ H ₈ O ₂)		
	butylene glycol (C ₄ H ₁₀ O ₂)		

3. 결과 및 고찰

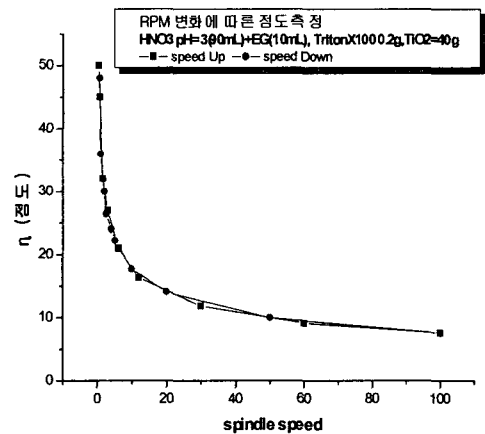


그림 2. spindle speed 변화에 따른 점성특성.

Fig. 2. The variation of the viscosity on the spindle speed.

그림2는 본 연구에서 제조된 TiO₂ slurry의 점도를 측정하여 전형적인 viscosity 그래프로서 본 실험에서 제조된 slurry가 전형적인 틱스트로피(thixotropy)한 점도특성을 보여주고 있음을 나타내고 있다.⁴⁾ 그림2에서 점도측정 스피들의 낮은 속도 구간에서 급격한 점도의 하락을 가져오고, 점도 측정 스피들의 속도가 증가함에 따라 일정한 값으로 수렴해 감을 볼 수 있다. 이러한 것으로부터 TiO₂ slurry는 정지상태에서는 높은 점도를 가짐으로써 분산상태를 장시간 유지할 수 있으며, spin

코팅 작업 시 고속유동상태에서는 점도가 급격히 떨어져 낮은 점도를 지니므로 균일한 코팅막을 형성하는 특성을 지니고 있음을 알 수 있다.

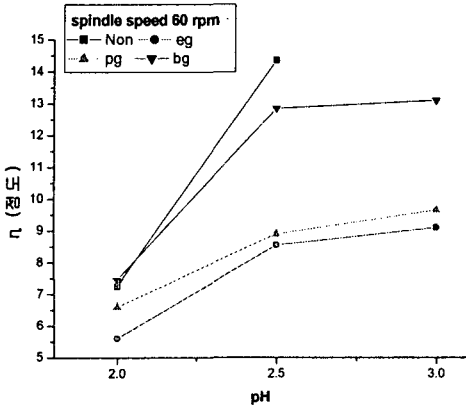


그림 3. pH와 첨가제의 종류에 따른 TiO₂ slurry 점도의 변화. slurry 농도는 TiO₂ 입자 40 g에 용매 100 ml이며 측정시 spindle 속도는 60rpm이었으며 non은 묽은 질산만을 의미하는 것이고, eg는 묽은 질산 용매 100 ml에 ethylene glycol, pg propylene glycol, bg는 butylene glycol를 각각 10 ml의 첨가함을 의미한다.

Fig. 3. The variation of viscosity on the pH and the additives. The slurry was composed of the TiO₂ nano-powder of 40 g and the solvent of 100 ml. Non means that the solvent was composed of only dilute HNO₃. Eg, pg and bg mean the 100 ml dilute HNO₃ + 10 ml ethylene glycol, propylene glycol and butylene glycol, individually.

그림3은 각기 다른 첨가제를 혼합한 용매에 대해 pH에 따른 점도의 변화를 보여주고 있다. 이 그림에서 용매의 pH가 증가함에 따라 점도도 높아지는 경향을 보이는데, 이는 pH가 낮을수록 TiO₂ 표면에서의 H⁺이온의 작용이 증가하여 제타 포텐셜의 크기가 증가하고 이에 따라 입자간 상호반발력이 증가되어 응집이 억제되므로 분산도가 좋아지기

때문이다. 첨가제 종류에 대한 영향은 ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol의 순으로 점도가 낮게 나타나고 ethylene glycol, propylene glycol은 낮고 안정된 점도를 보여줌으로써 양호한 분산용매 첨가제임을 알 수 있다. butylene glycol의 경우 pH의 변화에 따라 큰 점도변화를 보이고 있는데 이는 높은 분자량과 낮은 어는점 때문에 분자의 유동성이 부족하기 때문인 것으로 생각된다.

그림4는 계면활성제 양에 따른 점도의 변화를 보여주고 있다. 계면활성제가 첨가되지 않은 경우를 제외하고는 계면활성제의 첨가량이 증가함에 따라 점도가 감소하고 있다. 계면활성제는 많은 양을 첨가하는 것이 좋은 것으로 보이나, 실제 공정 상에서 과다한 계면활성제의 첨가는 거품의 발생을 크게 증가시켜 소포작업을 어렵게 함으로, 분산효과가 충분하다면 적정범위의 양만을 사용하는 것이 유리하다. 계면활성제가 없는 경우 점도가 낮게 나타나는 것은, 분산도가 좋아서 점도가 낮게 관찰되는 것이 아니고 오히려 분산도가 불량하여 입자의 급격한 침강을 초래하여 분산용매와 분산입자의 분리에 의해 나타나는 현상으로 관찰되어졌다.

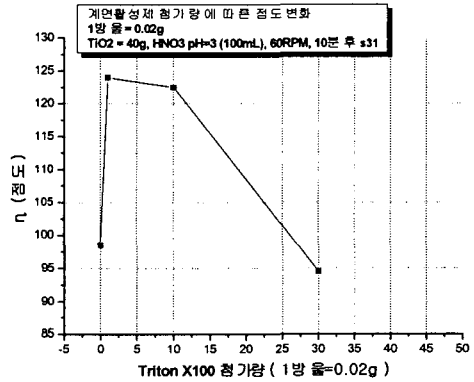


그림 4. 계면활성제 첨가량에 따른 점도 변화.

Fig. 4. The variation of viscosity on the addition of surfactant.

이상의 점성특성 결과로부터 TiO₂ slurry 용매에 ethylene glycol, propylene glycol을 pH 2의 질산 용액에 1: 10의 비율로 첨가하고 중성의 계면활성

제 triton×100을 0.2g 가량 첨가한 용매를 사용하여 제조된 slurry가 가장 우수한 분산도를 나타내고 스펀코팅 slurry로 적합하다고 결정할 수 있었다. 그림5는 이렇게 결정되어진 최적 slurry를 이용하여 스펀코팅에 의해 제조한 TiO₂ 나노다공질 막을 FE-SEM을 이용하여 촬영한 미세조직 사진으로 나노사이즈의 균질한 다공질막이 잘 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

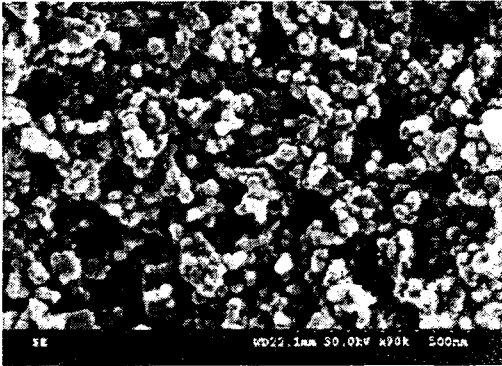


그림 5. TiO₂ 나노다공질 막의 미세조직 관찰.
Fig. 5. The microstructure of TiO₂ nanoporous film.

4. 결 론

TiO₂ 나노입자와 묽은 질산에 glycol계 용매와 계면활성제를 첨가한 slurry를 제조하고, 점성 측정을 통하여 스펀코팅을 위한 최적의 slurry 제조 조건을 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

TiO₂ 나노입자 slurry는 전단속도의 증가에 따라 점도가 감소하는 전형적인 텍스토로피한 특성을 지니고 있다.

slurry의 분산도는 pH가 낮을수록 낮은 점도를 나타내어 분산에 유리함을 알 수 있었다.

slurry에 ethylene glycol과 propylene glycol을 첨가한 경우, 우수한 분산상태를 의미하는 낮고 안정된 점도를 나타내었으며, 이를 이용하여 스펀코팅법에 의해 막을 형성 시 우수한 나노다공질 막을 얻을 수 있었다.

계면활성제를 slurry에 첨가 시 다량 첨가할수록 우수한 분산상태를 얻을 수 있었으나, 거품의 발생

때문에 적정량을 사용하는 것이 공정에 유리하였다.

참고 문헌

- [1] M. Grätzel, "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p. 171, 2000.
- [2] Brian A. Gregg, "Bilayer molecular solar cells on spin-coated TiO₂ substrates", Chemical Physics Letters, Vol. 258, p. 376, 1996.
- [3] N. G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells", J. Phys. Chem, B, Vol. 104, p. 8989, 2000
- [4] 강소천, "레올로지 入門", 機電研究士, p. 263, 1992.