

DSCs용 나노 다공질 구조 TiO₂ 박막 제작

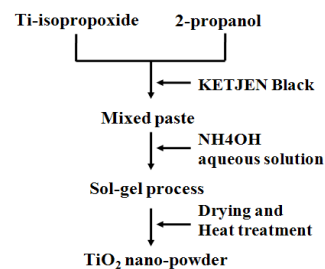
허중현, 한덕우, 성열문
경성대학교 전기전자공학과

Synthesis of nanoporous TiO₂ films for dye-sensitized solar cells application

Jong-Hyun Hu, Deok-Woo Han, Youl-Moon Sung
Department of Electrical and electronic Engineering, Kyungsoong University

Abstract-본 연구에서는 Ketjen black을 이용한 DSCs (Dye-sensitized solar cells)용 다공질의 TiO₂ nano-powder 제작기술을 제안한다. TiO₂ powder는 sol-gel법에 의해 Ti-isopropoxide와 2-propanol을 사용하여 제작 되었으며, Ketjen black의 함량(0g~2g)을 달리하여 제작된 TiO₂ nano-powder의 다공성과 입자의 크기, 결정성등의 특성을 고찰하였다. 또한 이러한 TiO₂ powder를 paste로 만들어 다른 열처리 온도(100℃~600℃)에서 TiO₂ 박막을 이용한 DSCs를 제작한 후 그 효율을 측정하였다. 그 결과 Ketjen black 1g을 함유시켜 만들어진 TiO₂ powder의 다공성과 입자 크기가 가장 우수한 것으로 FE-SEM의 측정결과 나타났으며, 500℃의 열처리 공정을 거쳐 제작된 셀의 효율이 가장 높은 효율인 5.46%를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

stirrer로써 서로 교반시켜준 다음 촉매제인 NH₄OH aqueous solution을 주기적으로 한방울씩 떨어뜨려 용액을 gel상태로 변화시켰다. 제작된 gel상태의 TiO₂는 120℃에서 2시간 동안 건조시킨 후 500℃에서 2시간 30분동안 열처리하여 TiO₂ nano-powder를 제작하였다.



1. 서 론

미래의 에너지문제와 환경문제를 극복할 수 있는 신재생에너지원으로써 태양전지는 시간이 갈수록 그 중요성을 더해가고 있다. 현재까지 개발된 여러 종류의 태양전지 중 실리콘을 이용하는 태양전지는 20%이상의 높은 효율과 양산화 제조공정의 확보 등으로 가장 널리 사용되고 있지만, 제조에 대형의 고가장비가 사용되고, 원료의 높은 가격 때문에 발전단가가 한계치에 도달하고 있다. 이에 따라 최근 낮은 단가로 제조 가능한 태양전지에 대한 관심이 급증하고 있고, 이 중 나노입자를 이용하는 염료감응형 태양전지(DSCs)가 많은 주목을 받고 있다. 현재 10%이상의 변환효율에 도달한 염료감응형 태양전지(DSCs)는 실리콘계와 비교하여 공정과정의 단순화와 저가의 재료를 사용하여, 매우 낮은 가격(약 1/5배)에 제작이 가능하며, 다양한 응용가능성을 지니고 있어[1], 세계적으로 많은 연구기관들과 기업들의 집중적인 연구가 행해지고 있다.

〈그림 1〉 TiO₂ nano-powder의 제작 공정

본 실험에서는 TiO₂의 다공질의 특성을 알아보기 위하여 Ketjen black의 첨가량을 <표1. 실험1>과 같은 조건으로 첨가하여 실험을 행하였다. 이렇게 완성된 TiO₂ 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.

이러한 염료감응 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 표면상태 수가 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 염료감응형 태양전지에서 매우 중요한 연구 분야 중의 하나로 인식되고 있다.[2]

〈표 1〉 Ketjen black 첨가량과 TiO₂박막의 열처리 조건

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

현재 염료감응형 태양전지의 광전극으로 가장 많이 쓰이는 산화물은 TiO₂이다. TiO₂는 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며[3], 인체에 무해하고 가격이 저렴하며 광산화반응 활성도에 있어서도 TiO₂(anatase) > TiO₂(rutile) > ZnO > ZrO₂ > SnO₂ > V₂O₅의 순으로, TiO₂(anatase)가 가장 큰 활성도를 보이고 있다. 따라서 실제 응용면에서 TiO₂은 현재까지 유일한 광촉매로 인식되고 있다.

2.2 TiO₂ nano-powder의 특성

<그림2>는 Ketjen black의 함유량에 따른 TiO₂ 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 TiO₂ powder의 제작 과정에 있어서 입자의 크기에도 영향을 미친다는 사실 또한 알 수 있었다.

본 연구에서는 이러한 TiO₂의 sol-gel 제조법에 의한 제작시 Ketjen black(Carbon black 계열)을 첨가하여 다공질로 형성 시키는 실험을 행하였다. 그와 동시에 Ketjen black의 첨가량을 조절하여, 다양한 조건에서의 TiO₂ powder를 제작하여 그 특성에 대하여 관찰하였다. 그리고 이러한 조건으로 제작된 TiO₂ paste의 다양한 열처리 온도에 따른 염료감응 태양전지의 변환효율 등의 특성도 함께 고찰하였다.

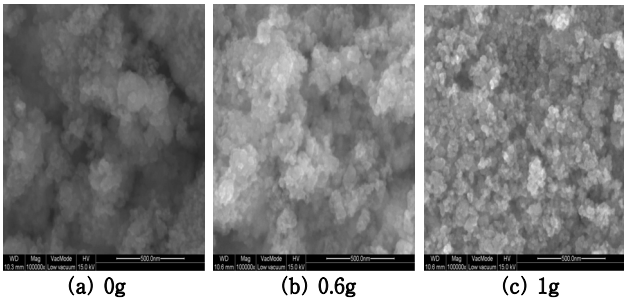
본 실험에서 Ketjen black 함유량은 <표1>의 실험 1과 같이 0g~2g의 범위에서 실험을 하였지만, TiO₂ gel의 열처리 과정에서 Ketjen black의 성분을 제거함에 있어서 그 양이 많아짐에 따라 열처리의 시간이 길어지게 된다.[4] 시간을 일정하게 하기 위해서는 열처리 시간이나 열처리 온도 중 한 가지를 늘려주거나 증가 시켜야 하는데, 열처리의 온도를 증가 시 TiO₂의 성분이 anatase가 아닌 rutile로 변화가 일어나 시간을 늘려서 실험하였다. 그 결과 TiO₂의 성분이 다르게 변화하였고, 그 변화는 XRD의 측정결과<그림3>로부터 알 수 있다. 0g~1g의 Ketjen black을 함유시킨 TiO₂는 보통의 TiO₂ anatase와 같은 회절각인 25.4°(2θ)에서 피크값을 보였지만, Ketjen black 2g의 TiO₂는 다른 회절각인 25.6°(2θ)에서 피크값을 보이고 있다. 본 실험은 다공질을 가지는 TiO₂

2. 본 론

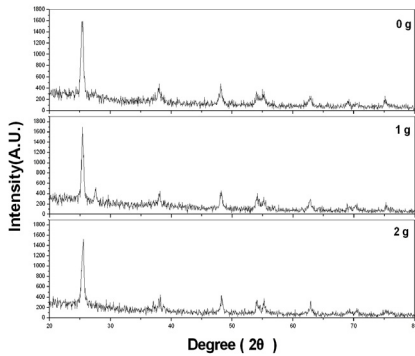
2.1 TiO₂ powder의 제작

<그림1>과 같이 TiO₂ nano-powder는 Ti-isopropoxide(Junsei chemical Co., Ltd)와 2-propanol(99.5%)를 출발물질로써 교반시킨다. 그 후에 TiO₂의 다공질 특성을 위해 KETJEN BLACK을 첨가시킨 후

powder의 제조에 있어서 Ketjen black 함유량은 1g이 가장 좋다는 것을 보여주고 있다.



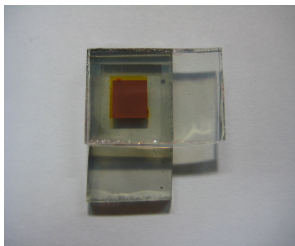
<그림 2> Ketjen black 함량에 따른 TiO₂ powder FE-SEM 사진



<그림 3> Ketjen black 함량에 따른 TiO₂ powder XRD 결과

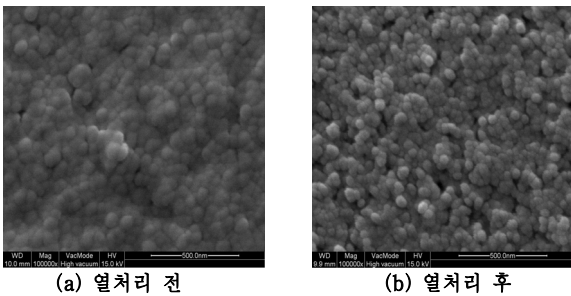
2.3 TiO₂ paste의 열처리 온도에 따른 DSCs 셀의 제작

다공성이 가장 우수한 Ketjen black 1g을 투여하여 제작된 TiO₂ powder를 이용하여 TiO₂ paste를 만든 후 <그림2>와 같이 DSCs (5mm×5mm)을 제작하였다. 셀 제작시 균일한 10μm두께의 TiO₂박막을 위해 스크린 프린팅 공정을 사용하였으며, <표1>의 실험 2와 같이 TiO₂ 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.



<그림 2> 5mm×5mm DSCs 셀

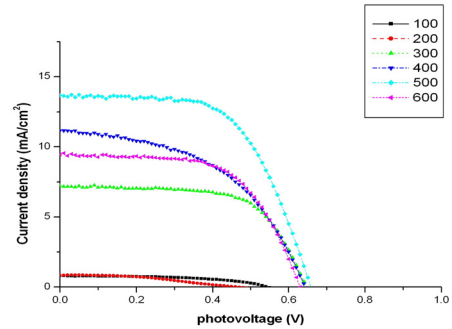
2.4 열처리 온도에 따른 DSCs 셀의 효율



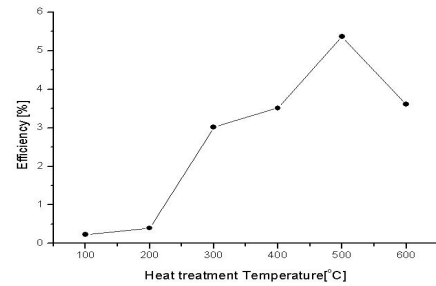
<그림 3> TiO₂ 박막의 열처리 공정에 따른 FE-SEM 사진

<그림3>은 열처리 공정에 따른 TiO₂ 박막의 particle morphology를

Field Emission Scanning Electron Microscope System(FE-SEM; FEI Co., Quanta 200 FEG)를 사용하여 측정된 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 열처리를 하기 전에 비해 열처리 후의 TiO₂입자들이 서로 간에 유착 현상을 보이며 전체적으로 벌크 형태를 보이고 있다. 이 결과로부터, 열처리 공정에 의해 TCO 및 TiO₂ 입자 간의 전기적 Necking이 향상되어, 셀 내의 광전변환 경로 상에서 전자의 이동이 효율적으로 향상되는데 기여하는 것을 알 수 있다.



<그림 4> 열처리 온도에 따른 DSCs의 I-V곡선



<그림 5> 열처리 온도에 따른 DSCs 효율

<그림 4, 5>는 제작된 DSCs의 열처리 온도에 따른 특성을 나타내고 있다. <그림4>에서 보는 바와 같이 500°C의 열처리 온도에서 가장 좋은 I-V Curve특성을 나타내고 있으며, 변환효율 또한 5.46%로써 가장 높은 효율을 나타내고 있다<그림5>. 열처리 500°C이하 온도에서의 열처리 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 TiO₂ powder 제작의 최적 공정조건을 조사하였다. 다공질의 TiO₂ 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 TiO₂ powder를 이용하여 제작된 DSCs는 온도 500°C에서 열처리 공정을 통해 5.46%의 비교적 우수한 효율을 얻을 수 있었다.

[참 고 문 헌]

[1] B. O. Regan, M. Grätzel, Nature, 353(1991) 737.
 [2] B. Gao, et al., J. Solid State Chem. 179 (2006) 41.
 [3] J. B. Baxter, E. S. Aydil, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 053114.
 [4] Chi-Hwan Han, et. al., Material Letter(Elsevier) 61 (2007) 1701