

# 졸-겔 공정기반 TiO<sub>2</sub> 나노입자 제조 및 태양전지 전극으로의 응용

글 \_ 석상일  
한국화학연구원

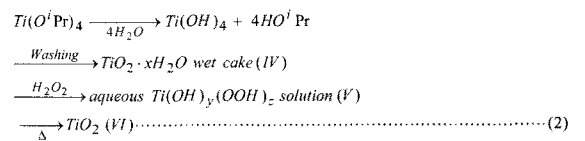
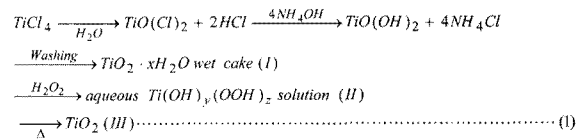
## 1. 서론

나노 크기의 이산화 티탄 (TiO<sub>2</sub>)은 유전율과 굴절율이 높고 화학적, 생화학적 불활성으로 안정하여 다양한 산업적 용도에 응용되어 왔고 또 여전히 많은 관심을 받아 오고 있다.<sup>1,2)</sup> TiO<sub>2</sub>는 아나타제(anatase) 혹은 루틸(rutile)과 같은 결정상과 크기 및 형태에 따라서도 그 특성이 다르므로 응용 분야에 대응한 다양한 TiO<sub>2</sub>제조 연구가 필요하다. 따라서 특성 조절의 용이성이라는 측면에서 TiO<sub>2</sub>를 제조하는 여러 방법 중에서 졸-겔,<sup>3-8)</sup> 및 수열합성법<sup>6-12)</sup>과 같은 습식화학 제조법이 가장 효율적인 방법이라 하겠다. 이 중에서, 졸-겔 방법은 공정이 단순하여 경제적으로 나노 크기의 이산화 티탄을 제조하는 가장 일반적이고 효과적인 방법이다. 나노 크기의 TiO<sub>2</sub>는 졸-겔 방법에 의해 입자, 막대, 튜브, 와이어, 판상, 다공성 및 에어로젤과 같은 다양한 형태를 가지는 입자들이 제조 될 수 있다<sup>13-16)</sup>. 이러한 다양한 크기, 결정상 및 형태가 제어된 이산화 티탄은 pH, 촉매 존재의 유/무, 온도, 전구체의 성질과 같은 졸-겔 반응에 영향을 주는 인자들에 의해 그 특성이 크게 영향을 받는 것으로 잘 알려져 있다.

본 졸-겔 기술 특집에서는 오른쪽에 보인 반응식 (1), (2)에 나타낸 바와 같이 서로 다른 전구체를 이용하여 과산화 티타늄 착물 (peroxotitanium complex)의 졸-겔 반응을 통한 TiO<sub>2</sub>나노 입자 제조와 그 특성 및 태양전지로의 응용 결과에 대하여 소개 하고자 한다.

상기의 PTC 경유 졸-겔 방법으로 제조되는 TiO<sub>2</sub>는 제

조 과정에 특별히 추가되는 첨가제가 없으므로, 생성되는 TiO<sub>2</sub>의 표면에 불순물이 없는 순수한 이산화 티탄을 얻을 수 있는 장점이 있고 반응 조건의 조절을 통해 크기, 결정상 및 형태의 제어가 용이하였다. 특히 본 방법을 통하여 제조한 TiO<sub>2</sub>를 태양전지에 응용한 결과도 소개하고자 한다.



참고로 본 내용은 저자가 출판한 논문\*에 바탕하여 작성되었다.

\* Seok et al., J. Colloid & Interface, **346** 66 (2010).  
Seok et al., Electrochem. Comm, **11** 909 (2009).

## 2. 서로 다른 전구체를 이용하여 제조한 과산화 티타늄 착물의 졸-겔 반응에 의하여 제조한 TiO<sub>2</sub>의 특성

### 2.1. 실험

본 연구에서는 이산화 티탄의 전구체로 titanium tetraisopropoxide [(Ti(OPr)<sup>i</sup>)<sub>4</sub> or TTIP], titanium tetra-

chloride (TiCl<sub>4</sub>)를 이용하여 가수분해 혹은 침전물 생성에 의하여 제조한 수산화 티타늄을 과산화 수소수 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)에 녹여서 과산화 티타늄 착물을 제조하였다. 보다 구체적으로 강하게 교반 중인 100 mL의 증류수에 10 mL의 TTIP (0.33M)를 천천히 떨어뜨려 흰색 침전물을 생성하였다. 이 침전물을 증류수에 여러 번 세척하여, 부산물인 이소부틸 알코올을 제거하였다. 다음으로 TiCl<sub>4</sub>의 1차 가수분해에 의해 형성된 TiOCl<sub>2</sub> (0.33M) 수용액에 NH<sub>4</sub>OH을 한 방울씩 첨가하여 침전시켜 얻은 흰색 침전물을 증류수로 여러 번 세척한다. 두 가지 Ti 전구체로부터 얻어진 수산화티탄 케이크에 일정량의 과산화 수소수를 첨가하면, 30분 이내에 침전물의 색깔이 흰색에서 탁한 노란색으로 변한 후, 밝은 오렌지 또는 투명한 붉은색으로 변한다. 지금부터 이것을 peroxotitanium complex(과산화 티타늄 착물)의 약자인 PTC 용액으로 부르려고 한다. TTIP와 TiCl<sub>4</sub>로부터 제조한 각각의 PTC 용액은 크게 두 개로 나누어 PTC-TP와 PTC-TC로 명시하였다. 반면 PTC를 생성하기 전 수산화티탄을 건조 및 열처리하여 분말을 TiO<sub>2</sub>-TP와 TiO<sub>2</sub>-TC로 명시 하였다. 그리고 위의 PTC-TP와 PTC-TC를 350°C, 1시간 가열하여 얻은 생성물을 각각 PTC-TP-H 와 PTC-TC-H로 명시하였다.

반응 생성물, PTC-TP, PTC-TC, TiO<sub>2</sub>-TP, TiO<sub>2</sub>-TC, PTC-TP-H, PTC-TC-H의 결정상에 대한 X-선 회절 분석(X-ray diffraction (XRD) patterns)은 X-ray diffractometer (Rigaku, D/Max II)을 통하여 얻었다. TiO<sub>2</sub> 결

정성 나노 입자의 형태와 크기는 투과 전자 현미경 (transmission electron microscope (TEM)(FEI, TecnaiG<sub>2</sub>) operating at 200kV)으로 측정하였다. PTC와 TiO<sub>2</sub> 분말의 화학적 조성/상태(chemical environment)는 FT-IR (Bio-Rad Win-IR, FTS-165 spectrometer)와 Raman spectrometer (Bruker, Equinox55R Raman spectrometer using a Nd:YAG laser of 1064nm)로 분석하였다. 티타늄 수산화물 (titanium hydroxide)과 PTC 분말에 대한 열적 거동은 25-800°C 범위에서 thermogravimetric(TG) analyzer (Universal 2960 SDTV 3.0F)로 분석하였다.

## 2.2. 결과 및 토의

Fig. 1에는 서로 다른 출발원료인 TTIP와 TiCl<sub>4</sub>로부터 제조된 PTC로부터 생성된 TiO<sub>2</sub> 나노 입자 (III, VI)에 대한 X-선 회절 및 라만 분석 결과를 나타낸 것이다. 결과에서 보는 바와 같이 TTIP로부터 형성된 TiO<sub>2</sub>는 루틸 (rutile)상이 90%이며, TiCl<sub>4</sub>로부터 형성된 TiO<sub>2</sub>는 순수한 아나타제 (anatase)상을 가지고 있음을 알 수 있다. 서로 다른 Ti 전구체로부터 생성된 TiO<sub>2</sub> 결정상의 차이는 구조에 더 민감하게 반응하는 라만 스펙트럼 분석을 통해서도 명확하게 확인됨을 알 수 있다. TiCl<sub>4</sub>로부터 형성된 TiO<sub>2</sub>는 46, 396, 515, 634 cm<sup>-1</sup>에서 라만 흡수를 보이고 있으며, 이것은 아나타제 상에서 나타나는 흡수 피크와 일치 하고 있다<sup>7)</sup>. TTIP로부터 형성된 TiO<sub>2</sub>는 라만 흡수가 49, 244, 446, 609 cm<sup>-1</sup>에서 나타났고, 이것은 루틸상

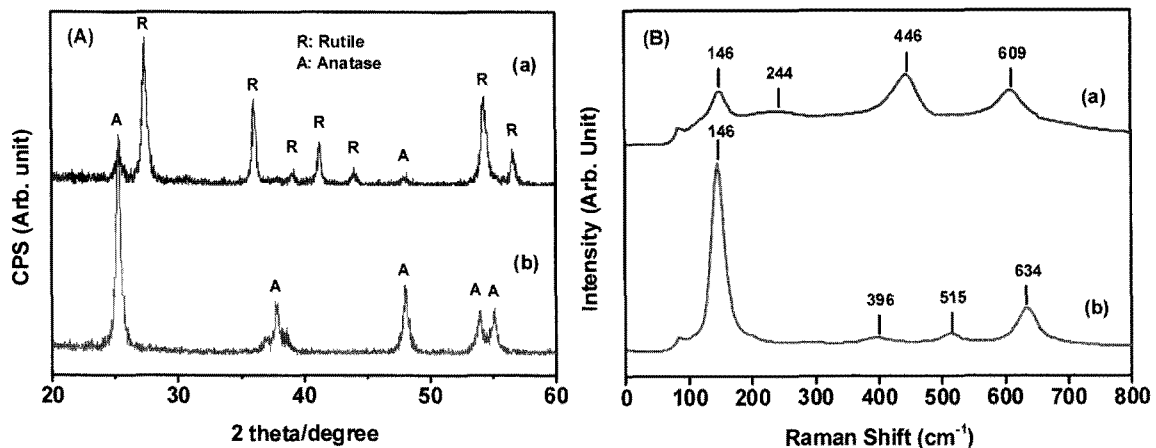


Fig. 1. (a) TTIP와 (b) TiCl<sub>4</sub>에 의해 생성된 PTC 수용액에서 합성된 이산화 티탄의 (A) X선 회절도 및 (B) 라만 흡광도.

에서 보이는 라만 흡수와 동일하다<sup>18,19</sup>). 반면에 과산화수소와 Ti-precursor의 비율 ( $H_2O_2/Ti^{4+}$ )이 낮은 농도에서는 아나타제 상과 루틸상의 혼합물이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있다.

일반적인 졸-겔 공정에 의하여 제조되는  $TiO_2$  나노 입자는 가수분해와 가수분해물의 축합 반응을 거치므로 용액에 존재하는 이온 불순물의 존재 유/무, 용액의 pH, 반응 온도에 따라 크기, 형태, 결정상은 영향을 받는 것으로 알려져 있다<sup>20,21</sup>). 그러나 본 연구에서는 가능한 한 불순물을 모두 제거한 수산화티탄을 이용하여 과산화수소수에 녹인 PTC를 이용하고 있음에도 불구하고 얻어진  $TiO_2$ 의 특성은 사용한 전구체의 종류에 따라 크게 다를 수 있다. 이에 따라 그 이유를 알고자, 앞서 수식 (1),(2)에서 보인 바와 같이,  $TiCl_4$ 와 TTIP으로 부터의 생성된 여러 중간체 물질들을 확인하기 위하여, 그 단계에서 반응 종결시킨 후, 공기 중에서 건조시켜 다음과 같은 중간체 물질을 준비하였다. 즉  $TiCl_4$ 와 암모니아 ( $NH_4OH$ )로부터 생성된 침전물(I), TTIP의 가수분해에서 생성된 침전물(IV), 그리고 각각의 침전물에 과산화수소를 가하여 생성된 PTC 착물, PTC-TP (II) 와 PTC-TC (V)이다. 우선 준비된 여러 반응 중간체의 열적 거동을 알아보기 위하여 TGA를 분석하였고, 중량 감소로부터 다른 Ti 전구체로부터 생성된 반응 중간체를 추정하였다 (Fig. 2 참고). Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이,  $TiCl_4$ 와 TTIP의 중간 침전물로서  $TiOCl_2$ 와 암모니아의 중간 단계를

걸쳐서 생성된 침전물(I)은 중량 감소가 9%였고, 이는  $TiO(OH)_2$ 에서  $TiO_2$ 으로의 전환에서 계산되는 중량 감소 (18%) 보다 낮게 나타났다. TTIP의 가수분해로 형성된 중간체 (IV)의 열 중량 거동을 보면 중량 감소가 100-700°C 구간에서 24%이며, 이는  $TiO(OH)_2$ 에서  $TiO_2$ 로 탈수화 (dehydration)에 해당되는 값 (31.06%) 보다 낮게 나타났다. 열 중량 분석의 중량 감소 실험을 근거로 하여,  $TiCl_4$ 와 TTIP에서 얻은 중간체의 조성은 각각  $TiO_2 \cdot 0.44H_2O$ 와  $TiO_2 \cdot 1.44H_2O$ 으로 나타낼 수 있다. 또한, PTC 수용액을 공기 중에서 건조하여 얻은 PTC 분말(II, V)의 열 중량 분석에서의 중량 감소는 작용기인 -OH와 -OOH의 열 분해 (thermal decomposition)에서 기인된 것으로 예상된다. TTIP에서 생성된 PTC 착물의 열 중량 변화 거동은 Fig. 2(b)와 같이 두 개의 분해 단계를 보이며, 450°C 이상에서는 중량의 변화가 없었다. 즉, 첫 번째 단계는 100-250°C 구간에서 16%의 중량 감소를 보이며, 250-300°C 구간에서는 거의 감소가 없음을 알 수 있으며, 300-450°C 구간에서 다시 7%의 중량 감소를 보였다. 이러한 열 중량 거동의 차이는 TTIP에서 생성된 PTC가  $TiCl_4$ 로부터 생성된 PTC와 다른 화학적 조성을 가진다는 것을 암시한다.

Fig. 3에는 TTIP와  $TiCl_4$ 로부터 생성된 PTC 분말 (II, V)에 대한 FT-IR과 라만 스펙트럼을 나타내었다. 결정상, 흡착된 화학종의 존재, 단거리 구조를 확인하여 비교하였다. PTC (V)의 FT-IR 스펙트럼은 3500 (broad), 1620,

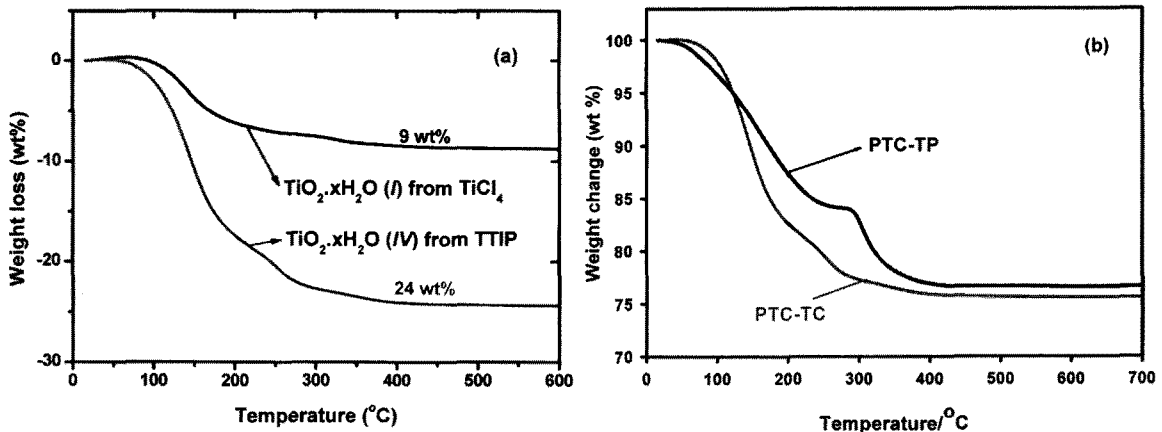


Fig. 2. 생성물의 열 중량 분석 그래프 (a) TTIP와  $TiCl_4$ 에서 생성된 침전물, (b) TTIP와  $TiCl_4$ 에서 생성된 PTC.

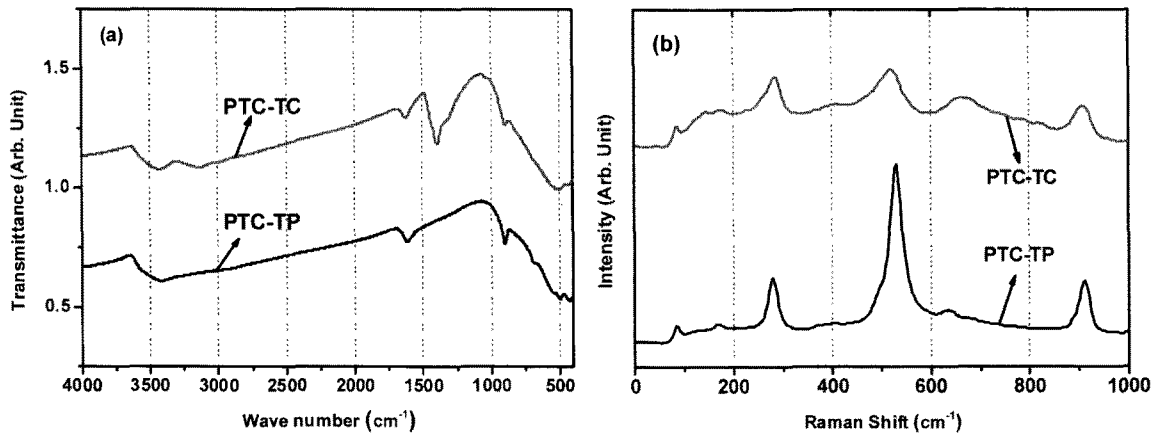


Fig. 3. TTIP와 TiCl<sub>4</sub>에서 생성된 TiO<sub>2</sub> 분말의 (a) FT-IR, (b) 라만 스펙트럼.

900, 그리고 500 (broad) cm<sup>-1</sup>에서 피크를 보였고, TiCl<sub>4</sub>로부터 생성된 PTC(II)의 경우는 추가적으로 1395 cm<sup>-1</sup>에서 강한 밴드를 보였다. 3500과 1620 cm<sup>-1</sup>에서 보이는 밴드는 각각 흡착된/배위 결합된 물로부터 기인된 O-H stretching과 H-O-H bending 모드이다. 1395 cm<sup>-1</sup>에서의 강한 밴드는 PTC 착물의 표면에 흡착된 암모늄 이온 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)의 ν<sub>4</sub> 모드에 의한 것이다<sup>23</sup>. 900과 500 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된 밴드는 배위 결합된 과산화기(-OOH)의 ν<sub>O-O</sub>와 ν<sub>Ti-O2</sub> 모드로 확인되었다<sup>23,24</sup>. Fig. 3(b)에서 PTC 분말 (II, V)의 라만 스펙트럼은 280, 525, 910 cm<sup>-1</sup>에서 강한 밴드를 보이고, 155, 400, 515, 640 cm<sup>-1</sup>에서 약한 밴드를 보였다. 910과 525 cm<sup>-1</sup>에서 보이는 강한 밴드는 PTC의 ν<sub>O-O</sub>와 ν<sub>Ti-O2</sub> 모드로부터 기인된 것이다. 300 cm<sup>-1</sup> 이하에서 관찰된 라만 스펙트럼은 Ti를 중심으로 산소와 정팔면체를 구성한 구조의 격자 모드에 의한 것이다. 그리고 155, 400, 515, 640 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는 밴드는 PTC 분말의 아나타제 결정상의 단거리 구조로 구분된다. 하지만 PTC 분말로부터 장거리 규칙성을 가진 구조의 흡수 밴드는 관찰되지 않았으며, 이 결과는 나중에 보일 X-선 회절 분석에서도 마찬가지였다.

Fig. 4에는 PTC-TC (II), PTC-TP (V), PTC-TP-H, PTC-TC-H의 XRD 패턴을 비교 하였다. 이미 실험 부분에서 언급하였듯이, PTC-TC (II)와 PTC-TP (V)은 TTIP와 TiCl<sub>4</sub>으로부터 합성된 수용성 PTC 착물을 공기 중에서 건조하여 얻은 분말이고, PTC-TP-H와 PTC-TC-H은 공

기 중에서 건조된 PTC-TP와 PTC-TC를 350°C, 1시간 열처리하여 만든 분말이다. 앞서 라만 분석에서 언급하였듯이, PTC-CT (II)와 PTC-TP (V) 샘플은 장거리 규칙성을 나타내는 X-선 회절 피크를 볼 수 없었다. 반면 PTC-TP-H와 PTC-TC-H 샘플은 다른 TiO<sub>2</sub> 결정상은 보이지 않으며, 단지 순수한 아나타제상의 회절 피크만 보였다. 이는 PTC를 건조한 분말에서는 서로 다른 전구체인 TTIP와 TiCl<sub>4</sub>를 사용하더라도 생성되는 입자의 상 변화는 일어나지 않음을 의미한다.

따라서 수용액 상태의 PTC 착물이 가진 본질적인 차이와 용액내의 환경이 TiO<sub>2</sub>의 결정상을 결정하는데 있어서 주요한 요인임을 알 수 있다. 일반적으로 용액 상태에서의 TiO<sub>2</sub> 나노 입자의 형성 단계는, Cl와 같은 이온이나 혹은 유기 사슬의 존재가 상 안정성을 바꾸는 것으로 알려져 있다<sup>25,26</sup>. 따라서, 상기의 실험에서 아주 소량의 흡착된 NH<sub>4</sub> 이온의 존재가 TiCl<sub>4</sub>와 TTIP로부터 생성된 PTC 착물에서 주요한 차이점으로 생각되어 소량의 불순물로서 NH<sub>4</sub>Cl의 역할을 알아보기 위하여, 소량의 NH<sub>4</sub>Cl을 TTIP로부터 생성된 PTC 용액에 인위적으로 첨가하였다.

Fig. 5에는 소량의 염화암모늄 (NH<sub>4</sub>Cl)의 존재 하에 얻은 생성물 TiO<sub>2</sub>의 X-선회절도와 투과전자현미경 이미지를 나타내었다. 생성물의 루틸상과 아나타제상의 상대적인 함량은 NH<sub>4</sub>Cl 첨가 없이 합성한 TiO<sub>2</sub>의 결과와 거의 같았다(Fig. 1 참고). 즉, 두 가지 이온 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions)은 제시된 실험 조건 하에서는 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정상

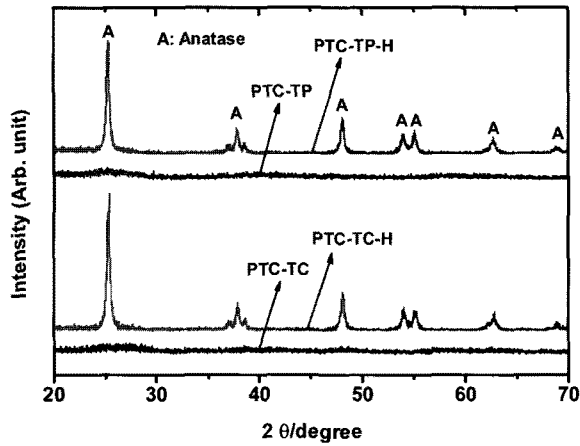


Fig. 4 PTC-TP 및 PTC-TC 건조분말을 350°C에서 1시간 하소 한 분말의 X-선회절도

에 영향을 끼치지 않았다. 따라서 다른 중요한 요소로서 100°C의 수열조건에서 PTC로부터 졸-겔 반응이 진행되는 환경이 TiO<sub>2</sub> 나노 입자의 결정상에 영향을 끼치는 것으로 생각할 수 있다. 이에 따라 서로 다른 전구체로부터 얻어진 PTC의 초기 pH를 측정 한 결과, TTIP으로부터 생성된 PTC의 경우는 초기 pH 1인 반면, TiCl<sub>4</sub>의 침전물로부터 생성된 PTC의 경우는 pH 2로 차이가 있었다.

Fig. 6에는 TTIP와 TiCl<sub>4</sub> 전구체로부터 형성된 PTC 착물 수용액에 NH<sub>4</sub>OH 또는 HCl을 첨가하여 pH를 정확히 조정 한 후, 100°C에서 24 시간 가열하여 합성한 TiO<sub>2</sub> 분말의 X-선회절도를 비교하였다. Fig. 6(a)에서 보는 바와

같이 TTIP으로부터 형성된 수용성 PTC 착물에 NH<sub>4</sub>OH로 pH를 2로 조정하였을 때, 이전의 결과와 달리 오직 순수한 아나타제상만이 나타나는 것을 알 수 있었다. 반면에, Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 TiCl<sub>4</sub>을 출발물질로 하여 형성된 PTC 용액에 HCl로 pH를 1로 조정하여도 순수한 아나타제상으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이로부터 TTIP으로부터 형성된 PTC는 TiCl<sub>4</sub>으로부터 형성된 PTC와 H<sup>+</sup> 이온을 방출하는 해리도에서 차이를 가지게 되어 PTC 용액의 pH가 다르게 되며, 결과적으로 생성되는 TiO<sub>2</sub>의 구조에도 영향을 주는 것으로 이해된다. 다시 말해서 상대적으로 TTIP로부터 제조된 PTC는 용액의 산성도가 높아 루틸형 TiO<sub>2</sub>를 형성하고, TiCl<sub>4</sub> 유래 PTC는 낮은 산성 조건으로 아나타제 구조를 생성함을 뜻한다.

PTC 용액의 산성도가 다름으로 해서 달라지는 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 결정구조에 있어서의 차이는 다음과 같이 해석이 가능하다. TiO<sub>2</sub>의 기본 단위는 TiO<sub>6</sub>로, TiO<sub>2</sub>가 생성되는 과정에서 아나타제 격자는 측면-공유 (face-sharing) TiO<sub>6</sub>로 결합이 이루어지며, 루틸 격자는 모서리-공유 (edge-sharing)로 결합되어 최종적으로 결정구조가 달라지게 된다. 즉 TiO<sub>2</sub> 격자의 변화는 기본 TiO<sub>6</sub> units에 의해 진행되므로 PTC로부터 졸-겔 축중합 과정 중, 용액의 모서리 혹은 면 결합이 용이한 조건에 따라 각각 루틸 혹은 아나타제 구조를 형성하는 것으로 볼 수 있다<sup>27)</sup>. 보다 상세하게, 낮은 pH 즉 pH (pH < 1.0)에서 PTC는

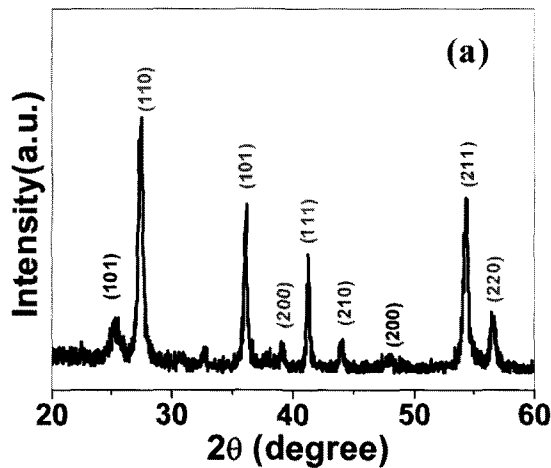


Fig. 5. TTC-TP에 NH<sub>4</sub>Cl을 인위적으로 첨가하여 제조한 TiO<sub>2</sub>의 (a) X-선 회절 분석도와 (b)투과전자현미경 사진.

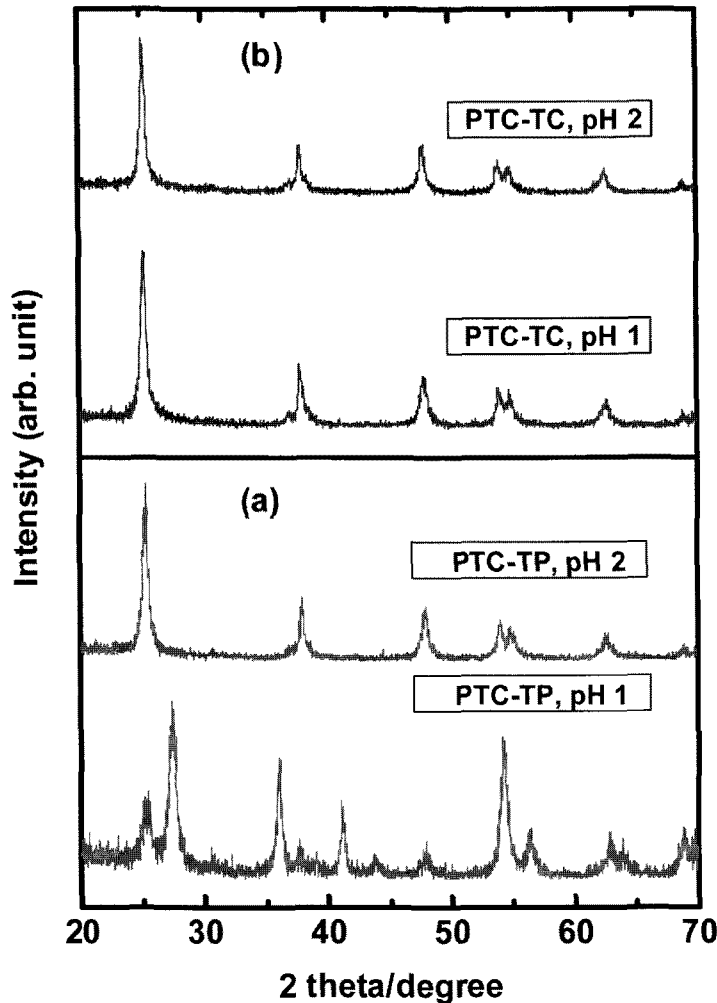


Fig. 6. 다른 pH 값을 가지는 PTC-TP 및 PTC-TC 수용액에서 생성된 이산화 티탄의 XRD 패턴.

[Ti(O<sub>2</sub>)OH]<sup>+</sup> 이온의 단분자(monomer)의 형태로 존재 하며,<sup>28)</sup> PTC 용액의 pH가 증가할수록 단분자 형태에서 [Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]로 이분자화 되어, 이핵 착물(dinuclear complex)형태의 화학종, 즉 [Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)], [Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>, and [Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>의 생성이 일어나게 된다<sup>27-29)</sup>.

이러한 이분자 화학종들 중에서, Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unit는 Ti-O-Ti 연속 결합을 가진 두 개의 종으로 존재하게 된다.<sup>28)</sup> 따라서 PTC의 단분자 혹은 이분자 단위는 축중합하여, TiO<sub>3</sub>을 형성하며, 결과적으로 수화 형태의 TiO<sub>6</sub> 단위종이 형성된다. 이렇게 수화된 TiO<sub>6</sub> 단위종이 pH에 따라 모서리 공유 혹은 면 축합과정이 조건에 따라 속도론적으로 우세

하게 진행되어, 루틸 혹은 아나타제 격자의 형성을 이끌게 되는 것으로 판단된다.

### 2.3. 요약

TTIP와 TiCl<sub>4</sub>으로부터 제조된 PTC 용액의 수열처리로 생성된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 결정구조가 출발원료에 따라 서로 다르게 됨을 관찰하였다. 출발원료에 따라 이러한 TiO<sub>2</sub> 결정구조가 달라지는 과정을 분석하여, PTC 용액의 pH가 졸-겔 축중합 과정에 중요한 요소로 작용하는 것을 알 수 있었으며, TiO<sub>6</sub> 단위 구조가 속도론적으로 pH에 따라 모서리 혹은 면 결합 하여 루틸 혹은 아나타제 구조로 변환하는 것으로 이해하였다.

### 3. PTC로부터 로드형 아나타제 TiO<sub>2</sub>의 합성 및 염료감응태양전지로의 응용

#### 3.1. 실험

TiCl<sub>4</sub>를 전구체로 앞의 2.1의 방법으로 PTC를 제조하는데 있어서, Ti<sup>4+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 몰비를 0.0067가 되도록 과량의 과산화수소수(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 첨가하였다. 이 방법으로 제조된 과산화 티타늄 착물 (peroxotitanium complex: PTC) 용액은 반응 조건에 따라 특성을 비교하기 위하여 같은 조건의 PTC 용액을 두 부분으로 나누었다. 첫 번째 부분에 대해서는, PTC 용액을 가열 함이 없이 감압 용매 증발시켜 고체상 생성물(X로 표시)을 얻고, 용액의 다른 부분은 오일 중탕에서 1000 rpm의 일정 속도로 3일 동안 100°C로 가열한 후 60°C에서 감압 용매 증발기로 건조시켜 흰색 분말(Y로 표시)을 얻었다.

본 연구에서 제조한 TiO<sub>2</sub>를 이용한 염료감응태양전지는 TiO<sub>2</sub>에 적절한 유기 첨가물을 첨가하여 TiO<sub>2</sub> 페이스트를 제조하고 이것을 FTO glass (FTO glass plates (Nippon Sheet Glass, 4 mm thickness) 에 스크린 프린팅 및 열처리하여 하여 8.5 μm 두께의 광전극을 제조하였다. 다음에 염료인 N719, 즉 cis-dithiocyanato-bis(4,4'-dicarboxy-2,2' bipyridine) ruthenium (II)(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[N719]을 감광제 (sensitizer)로서 사용하고, ACN:VAN (85:15) (A6141)용매에 0.6M BMII (butylmethyl imidazolium iodide), 0.3M I<sub>2</sub>, 0.5M tert-butylpyridine, 0.1M GuSCN로 구성된 전해질을 주입하는 방법으로 최종 셀을 제조하였다. 소자의 전류-전압 특성은 표준 조건인 1 sun AM 1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>)으로 검증하였다. 염색된 TiO<sub>2</sub> layer의 유리 전극 모서리로부터 산란되는 빛 (scattered light)을 최소화 하기 위하여, 유기 감응 태양전지 위에 마스크를 놓아서, 유기 감응 태양전지의 실제 면적 (active area)를 0.2 cm<sup>2</sup>으로 고정하였다. IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency)는 300 W Xenon 램프를 사용하여 단색광기 (monochromator)를 통하여, 단일 파장을 샘플에 조사하여 측정하였다.

#### 3.2. 결과 및 토의

Fig. 7은 앞의 실험방법에서 기술한 X와 Y에 대한 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 샘플 X (가열함이 없이 건조하여 생성된)는 비결정성을 나타내면서, 넓은 베이스 라인만을 보이는 반면, 시료 Y (100°C, 3일 가열 조건 하에서 생성된)는 완전한 아나타제 구조의 TiO<sub>2</sub>가 생성됨을 알 수 있다. PTC 용액으로부터 아나타제 구조의 TiO<sub>2</sub> 생성에 대한 과정은 앞의 2.2에서 설명한 바와 같이 [Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>], [Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>, [Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 등의 이핵 착물의 형성과 관련된다<sup>30,31</sup>.

Fig. 8에는 라만 스펙트럼을 통해 단거리 규칙도를 가진 TiO<sub>2</sub>의 존재를 조사하였다. 샘플 X의 라만 스펙트럼 분석은 TiO<sub>2</sub>에 해당하는 특징적인 피크를 보이지 않는 반면에 샘플 Y의 라만 스펙트럼은 146 (very strong), 396 (weak), 515 (weak), 634 (medium) cm<sup>-1</sup>에서 특징적인 흡수 피크를 가지고 있음을 알 수 있다. 146 (E<sub>g</sub>), 396 (B<sub>1g</sub>), 515 (A<sub>1g</sub>+B<sub>1g</sub>), 634(E<sub>g</sub>) cm<sup>-1</sup>의 흡수 밴드는 문헌에 보고된 아나타제 TiO<sub>2</sub>와 일치 하고 있다.<sup>32-34</sup> 따라서 라만 스펙트럼의 결과는 XRD의 결과와 일치하며, 샘플 X는 비결정질이며 샘플 Y는 순수한 아나타제 결정상임을 알 수 있다.

Fig. 9는 샘플 Y의 투과 전자 현미경 이미지로서, 표면이 매끈하고 긴 로드 형태를 보이고 있음을 볼 수 있다. 고배율의 투과 전자 현미경 이미지는 명확하게 나노로드의 결정성이 매우 높음을 나타내고, 격자면의 격자 간격은 순수한 아나타제 상의 격자 거리와 일치하였다.

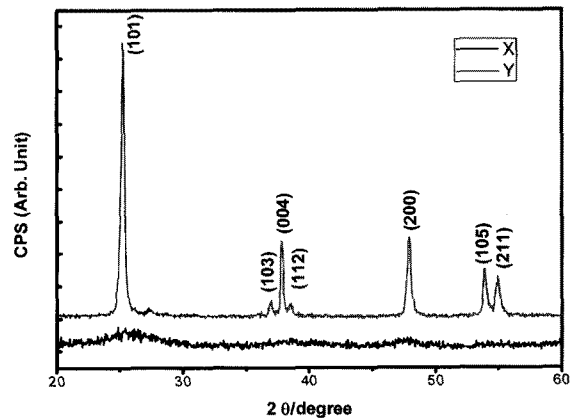


Fig. 7 시료 X (열처리 전)와 Y (열처리 후)의 X-선 회절도

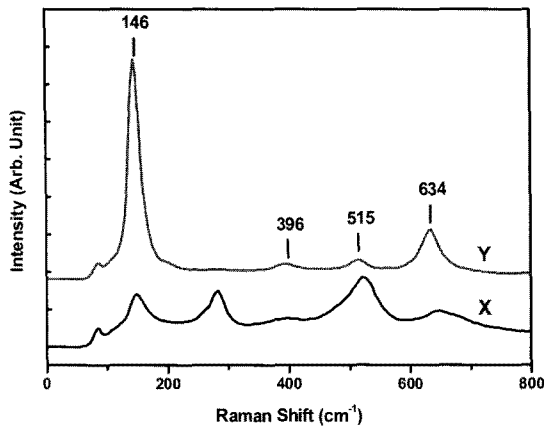


Fig. 8 시료 X (열처리 전)와 Y (열처리 후)의 Raman 스펙트럼.

Fig. 10은 반응에 사용한 Ti 전구체와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 조절함으로써 생성되는 결정성 나노 TiO<sub>2</sub>의 형태의 변화를 투과 전자 현미경 이미지로 나타내었다. 어떠한 모양 조절제의 첨가 없이도 종횡비가 약 7 이상의 긴 타원형 나노 로드스가 쉽게 합성 될 수 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 이방성의 구조로의 성장은 결정면이 서로 다른 표면 에너지를 가질 때 잘 보이는 현상이다. 아나타제 TiO<sub>2</sub>는 truncated octagonal bipyramid seed 즉 (101)와 (001)

면이 잘 발달 된 형태로 있다<sup>35)</sup>. (001) 면의 표면 에너지는 (101) 면 보다 약 1.4 배 이상 더 크므로 결과적으로 (001) 면 또는 c-축으로 잘 성장하게 되는 것으로 판단된다<sup>36)</sup>. 이러한 긴 로드형 구조를 가진 TiO<sub>2</sub> 나노 입자는 염료감응 태양전지의 광전극으로서 바람직하게 사용 될 수가 있다. 왜냐 하면 구형의 입자로 구성된 광전극에 비하여 상대적으로 입체가 적어 광에 의하여 생성된 광전자를 투명전극으로 재결합 없이 잘 이동 시킬 수 있을 것으로 보인다.

이에 따라, 본 방법으로 제조한 나노 로드 형 TiO<sub>2</sub> 입자를 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하고 그 특성을 분석하였다. 여기서 염료감응태양전지는 빛의 흡수, 전하 분리와 분리된 광전자의 광전극으로의 주입, 주입된 광전자의 이동과 분리된 홀의 전해질로의 확산 등의 복잡한 시스템으로 작동하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 염료감응태양전지의 성능은 광전극으로서의 TiO<sub>2</sub> 층의 두께, 구성된 TiO<sub>2</sub>입자의 형상, 비표면적, 다공성 등에 크게 의존한다. Fig. 11은 앞의 3.1의 실험방법에서 기술한 방법으로 로드형 TiO<sub>2</sub> 나노 입자를 이용하여 제조한 염료감응태양전지의 IPCE 데이터를 도시한 것이

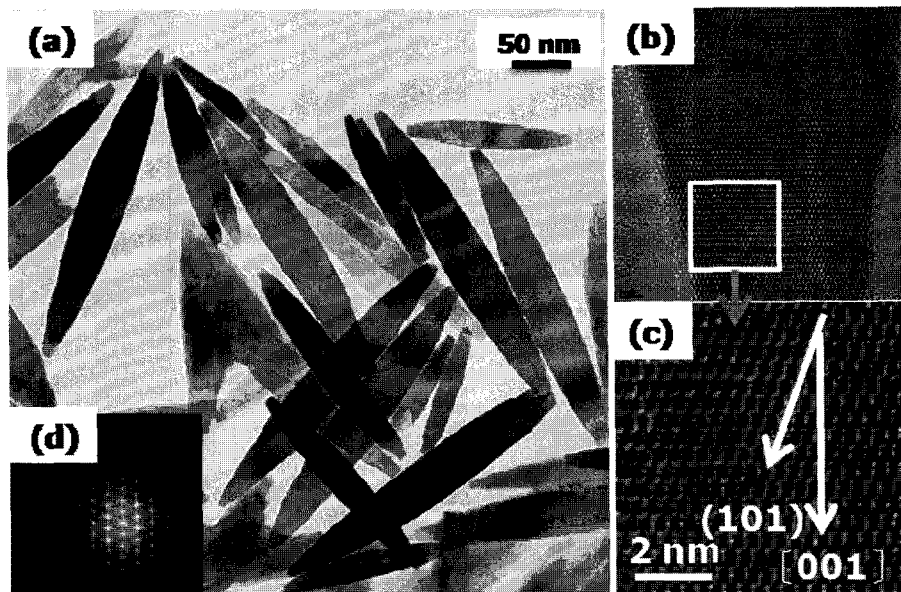


Fig. 9. (a) 타원형의 형태를 나타내는 Y샘플의 투과 전자 현미경 사진, (b) Y 샘플의 고해상도 투과 전자 현미경 사진, (c) (b)를 확대한 삽화, (d) 샘플 Y의 선택 영역 전자 회절 (SAED) 패턴.



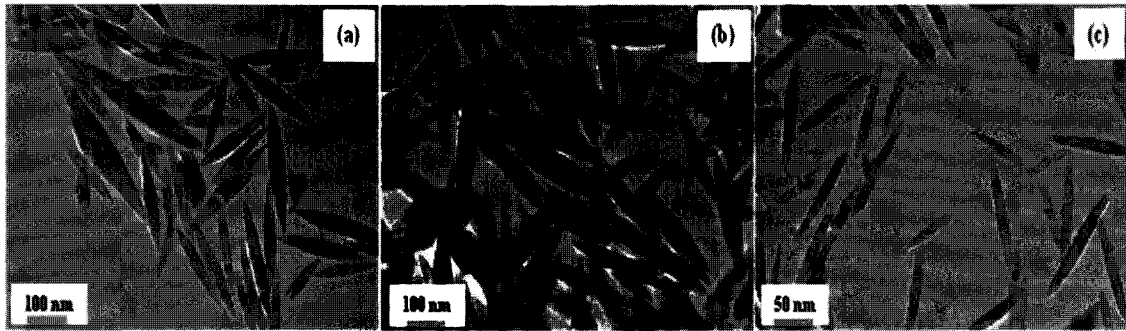


Fig. 10. 다양한  $Ti^{4+}/H_2O_2$ 의 몰비에 따라 생성되는 이산화 티탄 입자의 투과 전자 현미경 사진. (a) 0.004, (b) 0.002, and (c) 0.02.

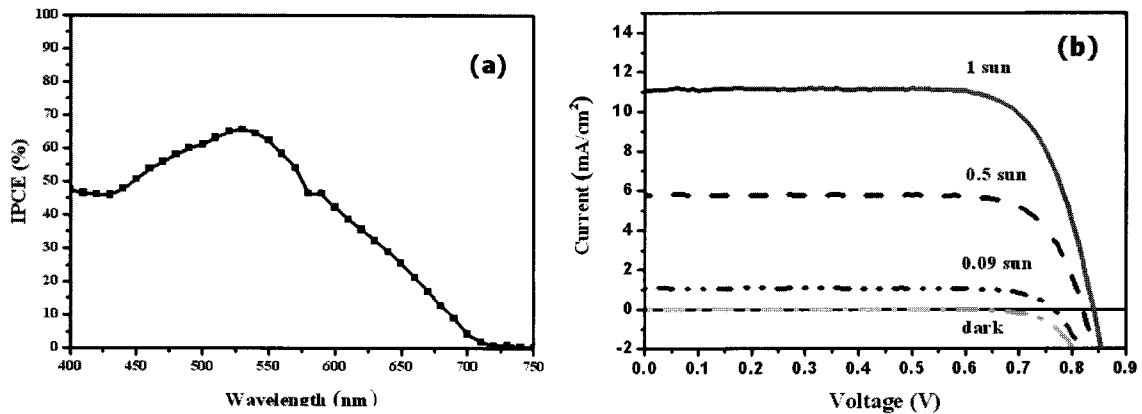


Fig. 11. (a) IPCE (Incident photon-to-current conversion efficiency), (b) 광세기에 따른 광전류 밀도-전압 그래프

다. 나노 로드  $TiO_2$ 는 상용화된 구형의 이산화 티탄 (P25, Degussa)보다 상대적으로 낮은 표면적( $43 \text{ m}^2/\text{g}$ )을 가지므로 흡착되는 염료의 양이 상대적으로 적어, 500nm에서 66%의 광전환 효율을 보였다. Fig. 11과 Table 1에 다양한 광원 세기에서 소자의 전류-전압 특성을 나타내었다. 광 표준 조건 (standard global AM 1.5 solar conditions) 하에서, 염료 감응 태양전지는  $11.11 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 단락 전류 밀도 ( $J_{sc}$ )와, 840 mV의 개방 전압 ( $V_{oc}$ ), 0.75의  $ff$  (fill-factor), 6.90%의 광변환 효율 ( $\eta$ )을 보였다. Table 1에 보이는 바와 같이, 낮은 광 세기(즉, 10와 50% of sun)에서, 유기 감응 태양 전지는 생성되는

광전류가 에너지의 세기에 직선성을 가지고 있다.

### 3.3. 요약

$TiCl_4$ 를 출발 원료로 하여  $Ti^{4+}/H_2O_2$ 의 몰비를 0.0067가 되도록 과량의 과산화수소수( $H_2O_2$ )를 첨가하여 제조한 과산화 티타늄 착물 (peroxotitanium complex: PTC) 용액의 수열처리로 긴 로드형  $TiO_2$  나노 입자를 제조하였다. 이것을 염료 감응태양전지용 광전극으로 적용하여 우수한 광전 변환 특성을 가진 셀 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

### 4. 결론

TTIP와  $TiCl_4$ 를 출발 원료로 과산화 티타늄 착물 (peroxotitanium complex: PTC)의 졸-겔 방법으로 고순도이며, 결정상, 크기 및 형상이 제어된  $TiO_2$  나노 입자를 제

Table 1. 광원에 세기에 따른 염료 감응 태양전지의 특성

dye	Light intensity	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$	(%)
N719	9.5%sun	1.07	763	0.79	6.80
	52%sun	5.79	820	0.77	7.04
	100%sun	11.11	840	0.75	6.90

조하는 것이 가능하였다. 이것은 단순히 출발원료, 과산화수소 첨가량, 졸-겔 처리 공정의 조절에 TiO<sub>2</sub>를 이용하는 다양한 응용분야에 능동적으로 대응하여 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 가능하다는 것을 의미하며, 실제로 염료 감응태양전지용 광전극으로 적용하여 상용의 분말에 비하여 우수한 변환 효율을 셀을 제조 할 수 있었다.

### 참고문헌

1. X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **107** 2891 (2007).
2. H. D. Nam, B. H. Lee, S. -J. Kim, C. -H. Jung, J.-H. Lee, S. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** 4603 (1998).
3. A. Chemseddine, A. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 235 (1999).
4. T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemsiddine, *J. Phys. Chem. B*, **101** 8052 (1997).
5. T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramastu, *J. Colloid Interf. Sci.*, **259** 43 (2003).
6. T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramastu, *J. Colloid Interface Sci.*, **259** 53 (2003).
7. A. S. Attar, M. S. Ghamsari, F. Hajesmaeilbaigi, S. Mirdamadi, *J. Mater. Sci.*, **43** 1723 (2008).
8. P. D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** 14539 (2003).
9. S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim, W. I. Lee, *Chem. Mater.*, **15** 3326 (2003).
10. Q. Zhang, L. Gao, *Langmuir*, **19** 967 (2003).
11. H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, **11** 1694 (2001).
12. K. Yanagisawa, J. Overstone, *J. Phys. Chem.*, **103** 7781 (1999).
13. C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Gratzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** 3157 (1997).
14. M. D. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Electrochem. Soc.*, **153** A1232 (2006).
15. Z. Miao, D. S. Xu, J. H. Ouyang, G. L. Guo, X. S. Zhao, Y. Tang, *Nano. Lett.*, **2** 717 (2002).
16. L. Crepaldi, G. J. d. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** 9770 (2003).
17. V. Swamy, A. Kuznetsov, L.S. Dubrovinsky, R.A. Caruso, D.G. Shchukin, B.C. Muddle, *Phys. Rev. B*, **71** 184302 (2005).
18. P.P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini, A. Montenero, *J. Mater. Sci.*, **28** 177 (1993).
19. U. Balachandran, N.G. Eror, *J. Solid State Chem.*, **42** 276 (1982).
20. L.-H. Kao, T.-C. Hsu, H.-Y. Lu, *J. Colloid Interface Sci.*, **316** 160 (2007).
21. J. Yu, L. Zhang, B. Cheng, Y. Su, *J. Phys. Chem., C* **111** 10582 (2007).
22. P. Mathieu, H. Poulet, *Spectrochim. Acta*, **16** 696 (1960).
23. W.P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, 5248 1964.
24. M.K. Chaudhuri, B. Das, *Inorg. Chem.*, **25** 168 (1986).
25. R.K. Wahi, Y. Liu, J.C. Falkner, V.L. Colvin, *J. Colloid Interface Sci.*, **302** 530 (2006).
26. N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, *J. Phys. Chem., C* **113** 3062 (2009).
27. M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage, *Struct. Bonding (Berlin)* **77** 155 (1992).
28. J. Muhlebach, K. Muller, G. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, **9** 2381 (1970).
29. D. Bahnemann, A. Henglein, L. Spanhel, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **78** 151 (1984).
30. J. Muhlebach, K. Muller, G. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, **9** 2381 (1970).
31. M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage, *Struct. Bonding (Berlin)* **77** 155 (1992).
32. V. Swamy, A. Kuznetsov, L.S. Dubrovinsky, R.A. Caruso, D.G. Shchukin, B.C. Muddle, *Phys. Rev. B*, **71** 184302 (2005).
33. P.P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini, A. Montenero, *J. Mater. Sci.*, **28** 177 (1993).
34. U. Balachandran, N.G. Eror, *J. Solid State Chem.*, **42** 276 (1982).
35. R.L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63** 1549 (1999).
36. J.D. Donnay, D. Harker, *Am. Mineral.*, **22** 446 (1937).

### ●● 석상일



- 경북대학교 화학과 학사
- 서울대학교 무기재료공학과 박사
- 코넬대학교 재료공학과 포스닥
- 한국화학연구원 화학소재연구단 책임연구원
- KRICT-EPFL GRL 연구책임자