ISSN 2586-1816
융합정보논문지 제7권 제5호 pp. 53-58, 2017 DOI : https://doi.org/10.22156/CS4SMB.2017.7.5.053

높은 결정성을 갖는 이산화티탄 나노입자의 합성

김기출*
목원대학교 신소재화학공학

Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with a High Crystalline Characteristics

Ki-Chul Kim*
Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

요 약 석유 고갈의 시대에 저가이면서 반투명한 특징을 갖고 있는 염료감응형 태양전지(DSC)는 1991년 Grätzel의 연구결과 보고 이후 많은 주목을 받아왔다. 염료감응형 태양전지의 광전극의 빛 수확 성능을 증진시키고, 궁극적으로 광전변환효율을 향상시키기 위하여 다양한 구조를 갖는 산란층이 광전극 소재로 제안되었다. DSC 광전극의 산란층에서 산란의 중심으로는 지름이 250 - 300 nm 정도의 크기를 갖는 비교적 큰 이산화티탄 나노입자가 필요하다. 본 연구에서는 변형된 졸겔 공정을 이용하여 약 300 nm 크기의 이산화티탄 나노결정을 합성하였다. XRD와 TEM 분석결과에 의하면, 합성된 이산화티탄 나노입자는 아나타제 상의 단결정 특성을 나타내었다. 합성된 이산화티탄 나노입자를 이용하여 스핀 코팅 공정으로 제조된 이산화티탄 박막의 광학적 투과율은 550 nm 파장에서 약 50%로 측정되었다. 이처럼 적당한 투과율은 DSC 산란층의 산란 중심으로 사용하기에 적합하며, DSC의 광전변환효율 향상에 적절하게 기여할 것으로 기대된다.

키워드 : 결정성, 산란층, 졸-겔 공정, 합성, 이산화티탄

Abstract In the age of oil exhaustion, low cost, semi-transparent solar cell, the dye-sensitized solar cell (DSC) has attracted significant attention since 1991 of Grätzel report. To enhance the light-harvest capability of the photoelectric electrode, and efficiency of photoelectric transformation of the DSC, scattering layer of various structure have been proposed to photoelectric electrode materials. The scattering center of scattering layer needs the large titanium dioxide nanoparticles of 250 - 300 nm in diameter. In this study, the large sized TiO_2 nanocyrstals of around 300 nm were synthesized using the modified sol-gel process. According to the analysis of XRD and TEM, the synthesized TiO_2 nanoparticles exhibit single crystals of anatase phase. The optical transmittance of the synthesized titanium dioxide film prepared by spin coating is around 50% at 550 nm. It is suitable for scattering layer as a scattering center, and expected to enhance the efficiency of photoelectric transformation of the DSC.

Key Words : Cystalline characteristics, Sattering layer, Sol-Gel process, Snthesis, Ttanium dioxide

1. 서론

1.1 기능성 나노소재 이산화티탄 나노입자

이산화티탄 나노입자는 화학적, 광학적으로 안정하고, 독성이 없으며 높은 산화력을 가지고 있어 환경정화용 광촉매로 널리 사용되고 있다[1,2]. 또한 상대적으로 높은

Received 2017-09-27 Revised 2017-10-12 Accepted 2017-10-13 Published 2017-10-31
*Corresponding author : Ki-Chul Kim (kckim30@mokwon.ac.kr)

에너지 밴드갭, 우수한 안정성, 높은 기전력, 낮은 재결합 확률 등으로 인하여 염료감응형 태양전지(Dye Sensitized Solar Cell, DSC)의 광전극 소재로 활용되고 있으며, 가스센서, 안료, 항균 타일 등에도 널리 이용되고 있다[2-4]. 이산화티탄 나노입자를 합성하는 방법으로는 수열합성법, 용매열합성법, 졸겔법, 초음파 화학적 방법 등 다양한 방법이 있다[3]. 이 중에서 졸겔법은 얇고 투명한 박막을 제작하는 것이 가능하며, 졸겔 공정에서 교반시간, 온도, 첨가물의 비율, 촉매의 종류와 양 등 매우 다양한 변수들을 조절할 수 있고, 이러한 변수들의 조절로 결정상과 입자의 크기 및 모양 등을 자유롭게 조절할 수 있으므로 널리 사용되고 있다[3,4].

1.2 산란층(Scattering Layer)에 적합한 TiO_2 나노입자의 개발 필요성

과학기술의 발전으로 전기에너지를 실생활에 사용한 이후 생활의 편의를 도모하는 다양한 발명품(냉장고, 에어컨, 대형 TV, 컴퓨터, 스마트폰 등)의 사용이 보편화되었고, 화석연료의 고갈이 예견되면서 새로운 이동수단으로 전기자동차 및 하이브리드 자동차의 시장이 확대되면서 인류가 필요로 하는 전기에너지 사용량은 최근 급격하게 증가하고 있다. 특히 생활수준의 향상을 꾸준히 추진하고 있는 후진국 및 개발도상국을 중심으로 전기에너지의 요구량은 급격히 증가하고 있으나, 화석연료의 고갈, 원자력 에너지의 안전성 등으로 세계 에너지 정책은 새로운 전환점을 맞고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 태양광, 태양열, 풍력, 수력, 지열, 파력 발전 등 다양한 신재생에너지를 개발하고 있다. 태양은 인류가 사용하는 모든 에너지원의 원천으로 3.9×10^{23} kW의 엄청난 에너지를 우주로 방출하고 있으며, 위도에 따라 다소 차이는 있으나 지구표면에는 단위면적당 1 kW/m^2의 에너지가 공급되고 있다. 현재 인류가 사용하고 있는 에너지는 지구표면이 받는 태양에너지의 0.01% 정도에 지나지 않기 때문에 태양광 에너지를 효율적으로 전기에너지로 전환시키는 태양광 발전은 매우 중요한 에너지 정책으로 판단된다. 현재 개발된 솔라셀은 결정질 실리콘 태양전지, 박막형 실리콘 태양전지, 염료감응형 태양전지, 페브로스카이트 태양전지 등이 있으며, 태양광 발전의 90% 정도는 결정질 실리콘 태양전지를 사용하고 있다. 하지만 결정질 실리콘 태양전지는 불투명하며, 별도의 설치공간이 필요하여 솔라셀 패널 설치를 위해서 산림을 벌목하거나, 초지를 차지해야한다. 이러한 제한조건은 태양광발전의 확대를 방해하는 요소로 작용하고 있다. 1991년 Grätzel이 저가이면서 반투명한 염료감응형 태양전지를 개발하면서 DSC는 건물의 옥상은 물론 창문에도 설치가 가능한 건물일체형 태양전지(Building Integrated PhotoVoltaic, BIPV)로서 주목을 받고 있으며, 많은 연구개발이 진행되고 있다[5-7]. 하지만 DSC는 결정질 실리콘 태양전지에 비해 아직은 낮은 광전변환효율과 낮은 안정성으로 상용화에 어려움을 겪고 있다. DSC의 효율을 높이기 위해 많은 연구들이 시도되고 있으며, 광전극 소재에 산란층을 더하여 빛 수확(Light Harvesting)을 향상시키는 방법이 주목받고 있다[6,7]. 빛 수확을 향상시킬 수 있는 다양한 산란층 구조가 제안되었는데[6-10], Ferber 등은 250 ~ 300 nm 크기의 결정성 이산화티탄 나노입자와 20 nm 크기의 이산화티탄 매트릭스(Matrix) 나노입자를 혼합하는 것이 좋다고 제안하였다[10].

따라서 본 연구에서는 DSC의 광전극 소재에 적용하여 빛 수확을 증진시키고, 궁극적으로는 염료감응형 태양전지의 광전변환효율을 향상시킬 수 있는 산란층에 적용가능한 높은 결정성을 갖는 이산화티탄 나노입자를 졸겔 공정으로 합성하였다.

2. 이산화티탄 나노입자의 합성

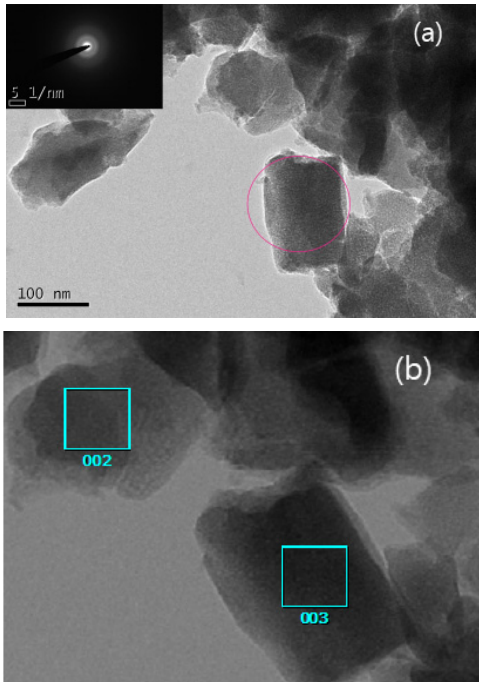
이산화티탄 콜로이드를 졸겔 공정을 변형하여 합성하였다. 전구체인 Titanium(IV) Butoxide ($Ti(OBu^n)_4$)에 킬레이트 시약인 Acetylacetone (AcAc)을 가수분해 반응과 축합반응을 조절하기 위하여 1:4의 몰비로 혼합하였다. 상온에서 잠시 교반한 후에 30 ml의 1-butanol을 첨가하고 15분 동안 교반한 다음, 희석된 질산 수용액을 몇 방울 떨어뜨렸다. 콜로이드 분산액을 60 ℃에서 10시간 동안 숙성시켜서 투명한 이산화티탄 졸을 합성한다. 이산화티탄 졸을 세척된 슬라이드 글래스 위에 스핀 코팅 공정으로 코팅한 다음, 200 ℃에서 2분간 건조시킨 후, 450 ℃에서 2시간 동안 열처리하였다. 서로 다른 조건의 이산화티탄 졸을 합성하기 위한 시약의 양은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Amount of chemicals.

Chemicals (molar ratio)	S1	S2
$Ti(OBu^n)_4$	1.70 ml (0.005 mol)	5.1 ml (0.015 mol)
AcAc	1.90 ml (0.02 mol)	5.70 ml (0.06 mol)
HNO_3	0.06 ml (0.001 mol)	0.20 ml (0.003 mol)
DI water	0.9 ml (0.05 mol)	2.7 ml (0.15 mol)

3. 실험 결과 및 고찰

합성된 이산화티탄 나노입자의 크기와 모양 및 결정성을 조사하기 위하여 투과전자현미경 분석을 실시하였다. 시편은 TEM Grid 위에 합성된 이산화티탄 졸을 떨어뜨린 후 건조시켜서 준비하였고, 분석 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 시료 S1의 경우, Fig. 1 (a)에 나타낸 것처럼 붉은색 원으로 표시된 영역에 대하여 SAED 패턴 분석을 실시하였고, 결과는 삽입된 그림으로 나타내었다. 합성된 시료의 성분분석을 위해 Fig. 1 (b)처럼 선택 영역에 대하여 EDS 분석을 하였고, 그 결과를 Fig. 1 (c)에 나타내었다. 분석결과 S1 시료는 Amorphous 구조를 갖는 이산화티탄 Matrix인 것으로 분석되었다.



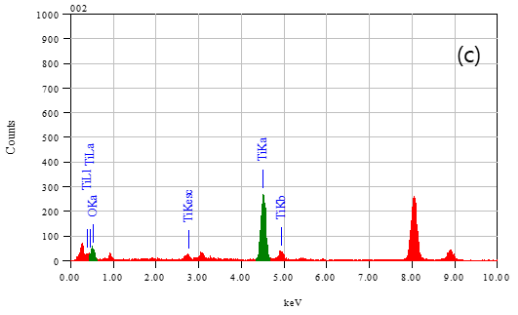


Fig. 1. (a) FE-TEM image of amorphous TiO_2 nanoparticles(S1) (inset is a SAED pattern), (b) EDS analysis of selected area, and (c) result of EDS analysis.

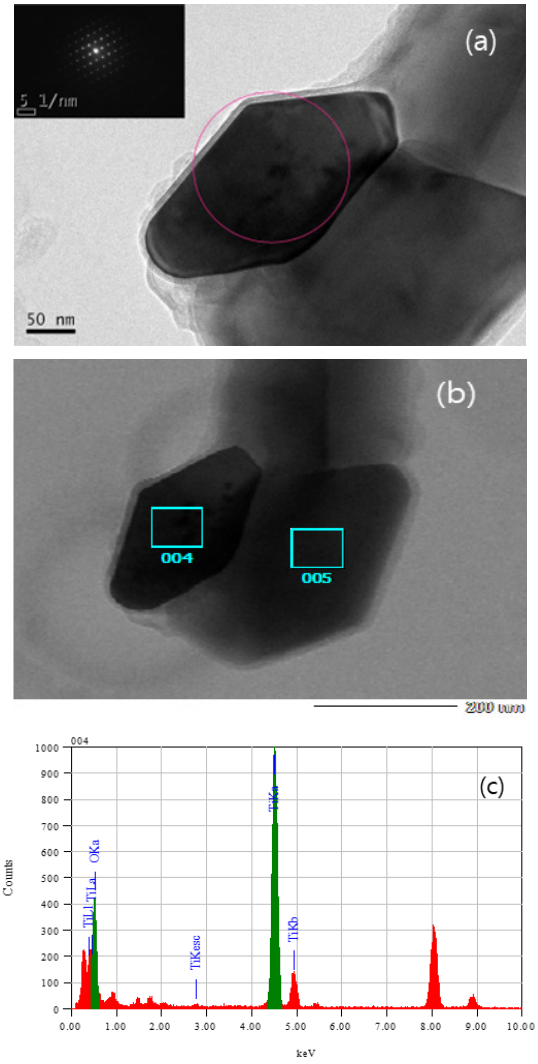


Fig. 2. (a) FE-TEM image of crystalline TiO_2 nanoparticles(S2) (inset is a SAED pattern), (b) EDS analysis of selected area, and (c) result of EDS analysis.

시료 S2에 대한 투과전자현미경 분석을 Fig. 2에 나타내었다. 분석결과 Fig. 2 (a)에 나타낸 것처럼 길이 약 300 nm의 팔면체 구조를 가지면서 Hydrogenated 또는 Hydrated 표면을 갖고 있는 Anatase Phase의 이산화티탄 나노입자가 합성되었다[11]. Barnard 등의 연구결과에 의하면 이산화티탄 나노결정은 Anatase Phase와 Rutile Phase의 단결정 모양이 확연하게 구분이 된다. S2 시료의 경우 나노입자의 모양과 SAED 패턴 분석결과를 종합하면 Anatase 단결정(Single Crystalline)인 것으로 분석되었다[11].

합성된 이산화티탄 나노입자의 결정성을 추가적으로 확인하기 위하여 X-ray Powder Diffraction 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 시료 S1의 경우 FE-TEM 분석 결과와 동일하게 아무런 Peak가 관찰되지 않는 Amorphous 상태인 것을 확인하였고, 시료 S2의 경우에는 Anatase Phase의 (101) 면과 일치하는 2θ=25.3의 Peak만 관찰되었다(JCPDS, No. 21-1272)[12-14].

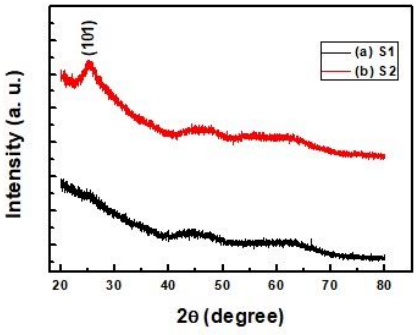


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of (a) amorphous TiO_2 nanoparticles and (b) crystalline TiO_2 nanoparticles.

졸겔 공정으로 합성된 이산화티탄 박막의 광학적 투과율은 보통 550 nm 파장에서 74% 이상을 나타내는 것으로 알려져 있다[1,14,15]. 이산화티탄 나노입자로 제조한 박막의 광학적 특성은 광촉매 효과에 기초한 오염방지 기능의 코팅에서는 80% 이상의 높은 투과율이 요구되지만 염료감응형 태양전지의 광전극 속에서 산란층으로 적용되기 위해서는 높은 결정성을 가지면서 적당히 낮은 투과율을 나타내어 빛의 산란과 광전극층 전체로의 빛의 투과를 허용해야만 빛 수확 성능을 높일 수 있고, 이것을 바탕으로 DSC의 광전변환효율을 향상시킬 수 있다. Fig. 4에는 합성된 시료 S1과 S2의 광학적 투과율을 UV-visible Spectrometer로 측정한 결과를 나타내었다. 합성된 이산화티탄 졸을 스핀 코팅 공정으로 슬라이드 기판 위에 코팅하고 200 ℃에서 2분간 건조시킨 다음에 측정한 투과율과 450 ℃에서 2시간동안 열처리한 시료의 투과율을 각각 측정하여 나타내었다. 열처리한 시료의 투과율이 확연하게 감소하여 DSC의 산란층에 적용하기에 충분한 것으로 판단된다. 특히 시료 S2의 경우, 550 nm 파장에서 약 50% 정도의 투과율을 나타내어 DSC의 광전극 소재 내부에서 산란층 소재로 적용하기에 적합할 것으로 판단된다.

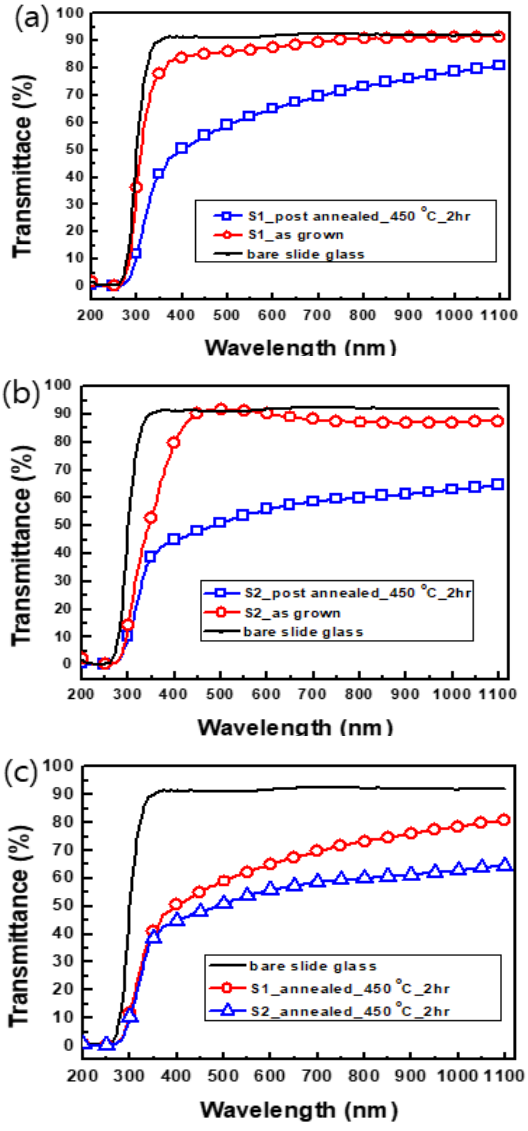


Fig. 4. Transmittance of titanium dioxide nanoparticles coated films, which were coated by spin coating process.

4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 광전극 소재 내부에서 빛 수확 성능을 향상시키고, 궁극적으로는 DSC의 광전변환효율을 높이기 위하여 삽입하는 산란층으로 적용하기에 적합한 250 nm ~ 300 nm 크기의 높은 결정성을 갖는 이산화티탄 나노입자를 합성하였다. 연구결과를 요약하면 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1) 합성된 이산화티탄 나노입자는 높은 결정성을 가지면서 크기는 광 산란층으로 적용하기에 적합한 약 300 nm이며, DSC에 적용할 수 있는 Anatase Phase를 가지고 있었다.
2) 이산화티탄 나노입자의 경우, 광촉매 기능이나 오염방지 기능성 코팅에 적용될 경우, 높은 광학적 투과율이 바람직하지만, 염료감응형 태양전지의 광전극 소재의 내부에서 빛 수확 성능을 향상시키기 위하여 광 산란층 소재로 적용될 때에는 적당한 수준의 반사율과 투과율을 모두 갖는 것이 필요하다. 본 연구에서 합성된 이산화티탄 나노입자의 경우, 550 nm 파장에서 약 50%의 투과율을 나타내어 DSC의 광 산란층에 적용하기에 적합한 것으로 판단된다.
3) 20 nm 크기를 갖는 Anatase Phase의 이산화티탄 Matrix에 본 연구에서 합성된 300 nm 크기의 단결정 Anatase 나노입자를 혼합하여 DSC의 광산란층으로 적용된 DSC를 제작한다면, 빛 수확 성능의 향상에 기초하여 높은 광전변환효율를 갖는 염료감응형 태양전지가 개발될 것으로 기대된다.

REFERENCES

[1] Y. A. Noh & K. C. Kim. (2017). Transparent Hydrophobic Anti-Reflection Coating with SiO_2/TiO_2 Thin Layers. *Journal of the Korea Academia Industrial cooperation Society, 18(3)*, 1-6.

[2] H. J. Hong, M. C. Heo, S. H. Hahn, E. J. Kim, C. W. Lee & J. H. Joo. (2006). Properties of Low. Temperature Sol-Gel TiO_2 Thin Films with Catalyst Content. *Hankook Kwanghak Hoeji, 17(3)*, 296-302.

[3] X. Chen & S. S. Mao. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications, *Chemical Reviews, 107(7)*, 2891-2959. DOI : 10.1021/cr0500535

[4] A. R. Park, S. H. Kim, D. G. Kim, H. B. Gu & H. C. Ki. (2012). Synthesis of TiO_2 by Sol-Gel Method & Electrochemical Properties of DSSCs with Controlling pH. *Journal of the Korean institute of electronic material engineers, 25(8)*, 620-625. DOI : 10.4313/jkem.2012.25.8.620

[5] B. O'Regan & M. Grätzel. (1991). A low. cost, high. efficiency solar cells based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature, 353*, 737-740. DOI : 10.1038/353737a0

[6] F. Huang, D. Chen, X. L. Zhang, R. A. Caruso & Y. B. Cheng. (2010). Dual-Function Scattering Layer of Submicrometer-Sized Mesoporous TiO_2 Beads for High. Efficiency Dye-Sensitized Soalr Cells. *Advanced Functional Materials, 20*, 1301-1305. DOI : 10.1002/adfm.200902218

[7] D. Chen, F. Huang, Y. B. Cheng & R. A. Caruso. (2009). Mesoporous Anatase TiO_2 Beads with High Surface Area & Controllable Pore Sizes: A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Soalr Cells. *Advanced Materials, 21*, 2206-2210. DOI : 10.1002/adma.200802603

[8] Z. S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima & H. Arakawa. (2004). Significant influence of TiO_2 photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews, 248*, 1381-1389. DOI : 10.1016/j.ccr.2004.03.006

[9] S. Hore, C. Vetter, C. Prahl, M. Niggemann & R. Kern. (2005). Scattering spherical voids in nanocrystalline TiO_2 - enhancement of efficiency in dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications, 15*, 2011-2013. DOI : 10.1039/b418658n

[10] J. Ferber & J. Luther. (1998). Computer simulation of light scattering & absorption in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells, 54*, 265-275. DOI : 10.1016/s0927-0248(98)00078-6

[11] A. S. Barnard & L. A. Curtiss. (2005). Prediction of TiO_2 Nanoparticle Phase & Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry. *Nano Letters, 5(7)*, 1261-1266. DOI : 10.1021/nl050355m

[12] H. Meng, B. Wang, S. Liu, R. Jiang & H. Long. (2013). Hydrothermal preparation, characterization & photocatalytic activity of $TiO_2/Fe-TiO_2$ composite catalysts. *Ceramics International, 39*, 5785-5793. DOI : 10.1016/j.ceramint.2012.12.098

[13] J. S. Lee, K. H. You & C. B. Park. (2012). Highly Photoactive, Low Bandgap TiO_2 Nanoparticles Wrapped by Graphene. *Advanced Materials, 24(8)*, 1133-1137.

DOI : 10.1002/adma.201290038

[14] H. H. Jung, J. H. Kim, J. Hwang, T. Y. Lim & D. G. Choi. (2010) Fabrication of super hydrophilic TiO_2 thin film by a liquid phase deposition. *Journal of the Korean Crystal Growth & Crystal Technology, 20(5)*, 227-231.
DOI : 10.6111/jkcgct.2010.20.5.227

[15] J. H. Kim, H. H. Jung, J. Hwang, Y. Cho & T. Y. Lim. (2010). Properties of TiO_2 thin films fabricated with surfactant by a sol-gel method. *Journal of the Korean Crystal Growth & Crystal Technology, 20(6)*, 267-271.
DOI : 10.6111/jkcgct.2010.20.6.267

저 자 소 개

김 기 출(Ki-Chul Kim) [정회원]

- 1993년 2월 : 아주대학교 물리학과 이학사
- 1996년 2월 : 아주대학교 대학원 물리학과 이학석사
- 2002년 2월 : 아주대학교 대학원 물리학과 이학박사
- 2002년 4월 ~ 2006년 3월 : 한국전자통신연구원 선임연구원
- 2008년 3월 ~ 현재 : 목원대학교 신소재화학공학과 교수

<관심분야> : 기능성 박막, 기능성 나노소재, 에너지관련 소재