



질산촉매하의 수열반응에 의한 TiO₂ 나노입자들의 합성 및 염료감응형 태양전지에의 적용에 관한 연구



이 학 석 사 학 위 논 문

질산촉매하의 수열반응에 의한 TiO₂ 나노입자들의 합성 및 염료감응형 태양전지에의 적용에 관한 연구



권도훈의 이학석사 학위논문을 인준함.



질산촉매하의 수열반응에 의한 TiO₂ 나노입자들의 합성 및 염료감응형 태양전지에의 적용에 관한 연구

권 도 훈

부경대학교 대학원 화학과

요 약

Titanium tetraisopropoxide의 가수분해 수열 반응에서 온도와 시간을 조절하여 다양한 크기 TiO₂ 나노입 자를 합성하였고 질산 촉매의 여부에 따라 TiO₂의 결정성과 모양 크기들 또한 변화시킬 수 있었다. 강산 촉 매없이 가수분해하는 경우에 반응 온도를 90 - 250 ℃로 조절함에 따라 4-15 nm 직경의 순수한 anatase 결정 성의 나노입자를 합성할 수 있었다. 반응 시간의 증가에 따라 24시간까지는 입자의 크기가 온도별로 증가하 여 24시간 이후에는 일정한 온도에서는 크기의 변화가 없었다. 질산 촉매 하에서는 150 ℃ 이하의 저온에서 는 결정성의 변화없이 오히려 입자의 크기가 감소하는 경향을 보였고 200 ℃ 이상의 온도에서는 나노막대형 의 rutile 결정이 형성되기 시작하여 24시간 이상의 합성조건에서는 aspect ratio 6-15의 다양한 rutile 나노막 대 결정이 형성되었다. 흥미롭게도 질산 조건하에서도 약 80 ℃의 저온에서 1시간 가량 열처리 후에 200 ℃ 이상의 온도로 올려 반응시킨 경우에는 rutile 결정이 전혀 나타나지 않았다.

합성한 다양한 입자 크기의 순수한 anatase TiO₂를 사용하여 TiO₂ 나노다공성 박막을 제작하여 입자크기 에 따른 이들의 물리적 특성을 비교 분석한 결과 같은 조건으로 제작할 경우 박막의 두께는 입자의 크기가 클수록 커지나 박막의 다공성은 중간 크기인 7-8 nm의 경우 가장 컸으며 염료의 흡착량으로 계산된 surface roughness factor는 입자 크기에 따른 경향성을 보여주지는 않았지만 합성 TiO₂들이 시판 TiO₂들 보다 모두 크게 나타났다. 제작한 TiO₂ 박막을 활용하여 염료감응형 태양전지를 제작하여 시판 Degussa P25 TiO₂ 및 다 른 시판 순수 anatase TiO₂(CNTi-01)를 사용하여 같은 조건에서 제작된 태양전지와 광변환 특성을 비교해 본

i

결과 합성 TiO₂들이 모두 시판 TiO₂보다 변환효율이 높았으며 합성 TiO₂ 가운데 입자의 크기가 약 10 nm인 것이 가장 좋은 효율을 보여주었다.



Controlling Polymorph and Size of TiO₂ Nanoparticles by Nitric Acid-catalyzed Hydrothermal Reaction and Application of the Synthethized TiO₂ Nanoparticles to Dye-Sensitized Solar Cell

Do Hun Kwon

Department of Chemistry, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

TiO₂ nanoparticles were synthesized by the controlled thermal hydrolysis of titanium tetraisopropoxide precursor. The simple hydrolysis of the precursor without strong acid gave only pure anatase TiO₂ nanoparticles of which sizes were 4 - 15 nm depending on the synthetic temperature and time. As the temperature and time increased, the size of the nanoparticle increased in the temperature and time range of 90 - 250 °C and 12 - 24 hours, respectively. When the hydrolysis was performed under the catalytic condition of the strong acid, nitric acid, the various results were obtained depending on the synthetic temperature and time. When synthesized at the temperature below 150 °C, only anatase TiO₂ nanoparticles were obtained regardless of the synthetic time and the sizes of the nanoparticles were a little smaller than that synthesized without nitric acid at the same temperature. When synthesized at the temperature higher than 200 °C, the TiO₂ was the mixture of anatase nanoparticles and rutile nanorods. As the synthetic time increased from 12 to 24 hours only pure rutile nanorods of which aspect ratio was in the range of 6 - 15 were obtained. Insterestingly, Only anatase nanoparticles were obtained even under the condition of nitric acid and high temperature when the preheating was performed at about 80 °C for an hour before the temperature increased to above 200 °C.

Using the synthesized anatase TiO_2 nanoparticles of various sizes, the nanoporous TiO_2 thin films were prepared on ITO glass substrate by the well-known method of dye-sensitized solar cell. The prepared TiO_2 thin films showed the different physical chatacteristics depending on the particle size of the used TiO_2 . The film thickness increased as the particle size increased and the porosity of the film was the highest for the mid size one among the used TiO_2 nanoparticles. The surface roughness factor that was calculated from the amount of the adsorbed dye did not show any

tendency depending on the size but the synthesized TiO_2 film showed higher values than the commercial TiO_2 . When the dye-sensitized solar cells were assembled using these TiO_2 thin film under the exactly same condition, the cell performance test results showed that the synthesized TiO_2 cells were all better than the commercial TiO_2 ones. The best result was obtained with the cell which was made of the 10 nm size TiO_2 nanoparticle.



목 차	
Abstract	i
목 차	v
List of Tables	vii
List of Figures	viii
I. M E.	1
Ⅱ. 이론적 배경	3
1. 이산화 티타늄(Titanium dioxide)의 일반적인 특성	3
 1.1. 이산화 티타늄의 구초 1.2. 이산화 티타늄의 광촉매 특성 	3 6
2. 염료감응형 태양전지	8
2.1. 태양전지의 원리	8
2.2. 태양선시의 종류 2.2.1. 무기태양전지의 원리 및 구조	8
2.2.2. 유기태양전지의 원리 및 구조	9
2.2.3. 염료감응형 태양전지의 원리 및 구조	9
Ⅲ. 실험 방법	12

1. 시약 및 재료	12
2. 실험장치	13
3. TiO ₂ 나노입자 합성	14
4. 염료감응 태양전지 제작	15
IV. 결과 및 고찰	17
1. Hydrothermal법에 의한 TiO ₂ 나노입자 합성	17
1.1. 합성온도에 따른 TiO ₂ 나노입자의 크기 조절	17
1.2. TiO ₂ 나노입자 합성에 대한 질산 촉매의 영향	32
2. 염료감응형 태양전지	
2.1. 나노 다공성 TiO ₂ 광전극의 특성	
2.2. 염료감응형 태양전지 제작	45
N S	
V. 결 론	47
VI. 참고문헌	49
acha	

List of Tables

Table 1.	이산화	티타늄의	세가지	주요	결정상에	대한	결정격자	자료
	-1							5
Table 2.	합성한] 피	FiO ₂ 나노약	입자들에 디	H한 비3	포면적의 크	기와 기	공의 크기	및 부 23
Table 3.	조건별로	합성한 T	üO₂ 나노일	자들에	대한 입자	의 크기.		30
Table 4.	TGA 곡 의 양	선의 통해서	러 얻은 Tio	D ₂ 나노	입자들의 질	실량 감소	♪량 및 수회	·된 물 31
Table 5.	질산 촉대의 의 변화.	패하에서 합	갑성한 TiO	2 나노앝]자들에 대	한 결정	상과 입자의	크기 35
Table 6.	TGA 곡 물의 양.	선의 통해시	러 얻은 TiC	D ₂ -1A ע	▶노입자들의] 질량	감소량 및 =	수화된 38
Table 7.	제작한 1	TiO₂ 광전=	구의 특성					44

Table 8. 제작한 염료감응형 태양전지의 광전환 효과......46

List of Figures

Figure 1.	이산화 티타늄의 세가지 주요 결정구조. (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite
Figure 2.	태양전지들의 간단한 구조 및 작동 원리.(a) 무기태양전지,(b) 유기분 자형 태양전지,(c) 염료감응형 태양전지11
Figure 3.	합성온도에 따른 반응시간을 12시간으로 고정하였을 때 XRD pattern
Figure 4.	합성온도에 따른 반응시간을 24시간으로 고정하였을 때 XRD pattern
Figure 5.	합성온도를 200℃로 고정하였을 때 반응시간에 따른 XRD pattern
Figure 6.	200℃에서 합성시 반응시간에 따른 TiO2입자크기의 변화22
Figure 7.	TiO ₂ 나노입자를 450℃로 30분간 소결하였을 때 XRD pattern23
Figure 8.	1) 여러 가지 다른 온도에서 12 시간동안 합성한 TiO ₂ 나노입자들의 TEM images: (a) T90-1, (b) T150-124
	2) 여러 가지 다른 온도에서 12 시간동안 합성한 TiO ₂ 나노입자들의 TEM images: (c) T200-1, (d) T250-125
Figure 9.	합성온도에 따른 TiO2 나노입자들의 크기와 비표면적의 변화26
Figure 10.	합성한 TiO ₂ 나노입자 T90-1에 대한 isotherm graph

Figure 11.	합성한 TiO ₂ 나노입자 T150-1에 대한 isotherm graph27
Figure 12.	합성한 TiO ₂ 나노입자 T200-1에 대한 isotherm graph27
Figure 13.	합성한 TiO ₂ 나노입자 T250-1에 대한 isotherm graph28
Figure 14.	합성한 TiO ₂ 나노입자 T90-1에 대한 pore size distribution28
Figure 15.	합성한 TiO ₂ 나노입자 T150-1에 대한 pore size distribution29
Figure 16.	합성한 TiO ₂ 나노입자 T200-1에 대한 pore size distribution29
Figure 17.	합성한 TiO ₂ 나노입자 T250-1에 대한 pore size distribution30
Figure 18.	다른 온도에서 합성한 TiO ₂ 나노입자들을 TGA를 통한 질량의 감소 량
Figure 19.	질산 촉매하에서 합성온도에 따른 반응시간을 12시간으로 고정하였을 때 XRD pattern
Figure 20.	질산 촉매하에서 합성온도에 따른 반응시간을 24시간으로 고정하였을 때 XRD pattern
Figure 21.	전처리과정을 통하여 합성한 TiO ₂ -1AP 나노입자에 대한 XRD patter35
Figure 22.	1) 질산을 첨가한 조건에서 합성온도에 따른 TiO ₂ 나노입자 또는 나 노막대들의 TEM images. (a)T90-1A, (b)T150-1A

Figure 23.	다른	온도에서	합성한	TiO_2-1A	나노입자들의	TGA를	통한	질량의	감
	소량.								.38

Figure 25. TiO₂ 광전극에서 탈착시킨 N719 염료의 UV-vis absorption spectrum.....43

A HOLI

I. 서론

이산화 티타늄 반도체 산화물은 가스센서, 안료, 화학적인 촉매 또는 광촉매로서 넓은 산업분야에서 이용되고 있다. 이산화 티타늄은 일반적으로 세가지 결정상으로 나누어지며 정방정계형을 가지는 anatase와 rutile 결정구조와 사방정계형의 brookite 결정구조로 구분된다.^[1-3]

화학적으로 안정하고 독성이 없는 TiO₂는 흰색을 띠는 안료로서 페인트, 종이 등에 사용되어 왔으며 또한, 간단한 합성방법을 통하여 원하는 크기로 제조 가능한 특징을 가지고 있다. 1970년대 Fujishima와 Honda가 TiO₂입자가 물의 광분해 반응과 광산화에 의한 유기화합물 분해에 촉매로 작용하는 사실을 보여준 이 후, 반도체 광전극을 이용한 광촉매 반응에 대한 연구가 오랜기간 지속되고 있다.^[45] 일반적으로 산촉매 하에서 TiO₂ 합성시 사용된 산의 종류와 합성온도가 입자의 크기와 결정상에 영향을 준다고 알려져 있으며 주로 염산을 사용한 조건에서는 rutile상으로, 질산을 사용한 조건에서는 anatase상의 결정이 형성 되며, 이때 합성온도에 대한 영향은 자세히 보고된 바가 없다.^[1-3, 6-8]

화석연료는 현대문명의 형성에 많은 공헌을 하였다. 하지만 시간이 지남에 따라 자원고갈, 심각한 환경오염 등의 문제를 동반하고 있다. 궁극적으로 고갈하게 될 화석연료에 대한 문제로 인류는 여러 가지 대체 에너지 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 그 중, 무궁무진한 에너지원의 하나로 태양빛을 이용한 태양전지의 개발에 많은 박차를 가하고 있다. 지금까지 개발된 태양전지는 실리콘 기판을 이용한 태양전지가 25%에 이르는 효율과 확립된 제조공정으로 가장 널리 사용되고 있으나, 대형의 고가제조설비 및 제조과정에서 발생하는 독성물질로 인한 환경 오염, 높은 원자재 단가로 인한 한계를 보여주고 있다.^[9] 이러한 한계의 극복을 위해 1991년 스위스의 Grätzel

그룹에서 나노결정 반도체 산화물 입자 표면에 염료를 흡착시키는 염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell)를 발표하였다.^[10] 염료감응형 태양전지는 기존의 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 에너지 효율을 보이는 반면, 보다 저렴한 제조단가로 인해 많은 관심이 모이고 있으나, 아직은 확립되지 않은 기술적인 문제로 인해 많은 연구를 필요로 한다. 나노결정 반도체 산화물 TiO₂ 입자는 전도성기판 위에 흡착되어 Ru계 염료에 의해 발생된 전자의 전달체로서 염료감응형 태양전지의 효율을 향상시키는데 있어서 중요한 역할을 하는 물질 중 하나이다.^[10-12]

본 연구에서는 염료감응형 태양전지에서 중요한 역할을 하는 광촉매 나노결정 산화물 반도체인 TiO₂를 산촉매 하에서 가수분해하여 합성온도와 시간에 따른 결정상 변화와 입자크기의 변화를 체계적으로 연구하였고, 합성한 TiO₂ 입자를 이용하여 실제 염료감응형 태양전지를 제작하여 사용된 입자크기에 따른 광전극의 물리적 특성과 전지의 효율에 대하여 연구하였다.

Ⅱ. 이론적 배경

1. 이산화 티타늄 (TiO₂)에 소개

1791 년에 영국의 윌리엄 그리거 (William Gregor)가 검은 모래 (Ilmenite)로부터 하얀색의 금속산화물을 분리하는 실험에 성공하였고, 1791 년에 크래프로드 (Klaproth)가 그 금속 원소의 이름을 그리스 신화에 나오는 지구의 아들 "타이탄"이라는 이름에 기초 하여 티타늄 (Titanium)이라고 임시로 명명하였는데, 그것이 영구적인 이름이 되었다.^[13] 티타늄은 지표 원소 중에 아홉 번째로 많으며, 전체의 0.6%를 차지하고 있다. 또한, 인간은 소화기능을 위해 약 0.03%의 TiO₂ 를 몸 속에 가지고 있다. TiO₂는 일반적으로 anatase, rutile, brookite 세가지 주요 결정상이 있으며 1916 년 첫 상업 생산이 시작된 후 1920 년대에는 anatase 타입의 TiO₂ 가 생산되었으며, 1940 년대에 와서 rutile 타입의 TiO₂가 생산되기 시작하였다. TiO₂ 생산량의 60%는 코팅용으로 사용되고 나머지가 플라스틱과 페이퍼용으로 사용되어 왔으나, 최근에 들어와 광촉매로의 특성이 보고되면서 다양한 형태의 나노구조 산화물 반도체로 광촉매와 광전극에 많이 사용되고 있다. Figure 1에서는 TiO₂의 세가지 주요 결정상을 보여준다.

1.1. 이산화 티타늄의 구조

열역학적으로 안정한 TiO₂의 결정구조는 rutile, anatase, brookite 순이다. 일반적으로 brookite는 불안정한 구조를 가지고 있기 때문에 온도가 증가하게 되면 안정적인 anatase 또는 rutile상으로 변하게 된다.^[14-17] anatase와 rutile상은 공통적으로 Ti⁴⁺이온 주위에 6개의 O²⁻이온이 둘러 쌓여 있는 TiO₂ 팔면체의 체인으로 표현 되며, 두 결정 구조의 차이는 이 팔면체의 뒤틀림과 반복 구조의 차이로 특징지어진다. rutile상에서 O²⁻이온 팔면체는 규칙적이지 않고, 미세하게 뒤틀린 사방정계로 표현되며, anatase상에서 팔면체가 매우 심하게 뒤틀려 대칭성이 크게 떨어진다. 또한, Ti-Ti의 거리는 anatase상이 rutile상보다 크며, (anatase: 3.79, 3.04 Å, rutile: 3.57, 2.96 Å), Ti-O의 거리는 anatase하이 rutile보다 짧다. (anatase: 1.934, 1.980 Å, rutile: 1.949, 1.980 Å). 또한 rutile상에서는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하고 있으나, anatase상은 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체와 접하고 있다. 이런 구조의 차이는 결국 anatase와 rutile상 사이의 밀도와 정전기적 결합의 차이를 보여준다. 띠 간격 에너지 역시 rutile상 3.0 eV 보다, anatase상 3.2 eV 으로 약간 더 높은 수치를 보이며, 광촉매특성도 anatase상이 rutile상보다 더 좋게 나타난다.^[18-20] Table1에서는 TiO₂의 주요 세가지 결정상에 대한 결정격자특성을 보여준다.



Figure 1. 이산화 티타늄의 세가지 주요 결정구조. (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite. [20-21]

Y	Anatase	Rutile	Brookite
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Point group	4/mmm	4/mmm	Mmm
Space group	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mnm	Pbca
Unit cell (Å)	21 FU	ot y	
a	3.784	4.585	9.184
b			5.447
с	9.515	2.953	5.145
Unit cell Vol. (Å ³)	136.25	62.07	257.38
Molar Vol. (cm ³ /mol)	20.16	18.69	19.38
Density (g/cm ³)	3.895	4.274	4.123

Table1. 이산화 티타늄의 세가지 주요 결정상에 대한 결정격자자료. [20-22]

1.2. 이산화 티타늄의 광촉매 특징

광촉매는 반응에 직접 참여하여 소모되지 않으면서 기존의 광반응에 다른 메커니즘 경로를 제공하여 반응속도를 가속화 시키는 물질을 말한다. 광촉매는 균일계와 불균일계 광촉매로 분류할 수 있는데, 이때 균일계는 분자상태로 용액 중에 존재하는 것을 의미하고, 불균일계는 주로 반도체 물질로서 매질에 입자상으로 분산되어 있는 것을 의미한다. 반도체 물질에 띠간격 (bandgap) 에너지 이상의 빛이 조사되면, 빛 에너지를 흡수한 반도체 내부의 가전자대 (valence band)의 전자가 빛 에너지를 흡수하여 전도대 (conduction band)로 전이 (excited)되어 전기화학반응에 사용될 수 있는 상태가 되며 동시에 원래 있던 가전자대에는 활성화된 정공을 형성하게 된다.

나노결정 산화물 반도체가 광촉매로 사용되기 위해서는 다음과 같은 전기적 특성을 만족하여야 한다. 광촉매로 사용되는 물질은 빛에 의해 광전자와 정공을 생성할 수 있도록 적절한 미간격을 갖는 반도체 물질이어야 하며, 광전자와 정공이 산소나 수분과 반응해 라디칼을 형성할 수 있어야 하기 때문에 산소나 수분보다 미간격의 산화-환원전위가 커야 한다. 나노결정 반도체 산화물 중 TiO₂ 입자는 이와 같은 특성을 갖는 대표적인 물질로서 미간격의 에너지 보다 큰 에너지를 가진 빛이 조사되면 그 에너지를 흡수한 가전자대의 전자들이 전도대로 전이되어 입자 표면에 전자-전공쌍 (exiton)을 형성한다. TiO₂의 광촉매 효율에 영향을 주는 여러 인자들 중에서 가장 중요한 것은 TiO₂의 결정구조와 반응면적이다. TiO₂의 결정구조에 따라 각각 다른 미간격 에너지와 이온배열을 갖기 때문에 광촉매의 효율에 영향을 미치게 되며 광촉매는 입자의 비표면적이 클수록 반응면적이 증가하므로 그 효율이

크기가 지나치게 작을 경우에는 빛의 산란에 의해서 오히려 광촉매 효율이 감소하기도 하므로 이를 적절히 조절하는 것이 중요하다. 또한, 일반적으로 pH가 증가하면 TiO₂ 표면에 흡착하는 수산화기의 양이 증가하여 광촉매 효율이 증가되는 것으로 알려져 있다.^[10, 20, 23-25]



2. 염료감응형 태양전지

2.1. 태양전지의 원리

태양전지란 태양의 빛 에너지를 직접 전기에너지로 변화시키는 반도체 소자형 전지로서 p형과 n형의 반도체를 접합시킨 형태로 그 기본구조는 다이오드와 동일하다. 태양전지의 구조는 Fig. 2(a)에서 보여지는 바와 같이 간단히 n형 반도체와 p형 반도체가 p-n 접합구조(junction)로 구성되고, 외부에서 빛이 이 junction에 조사되었을 때 p형 반도체의 가전자대 전자가 빛 에너지에 의해 전도대로 전이 되며 가전자대에 정공을 현성한다. 이렇게 생성된 전자-정공쌍 중 전자는 p-n 접합 사이에 존재하는 전기장에 의해서 n형 반도체로 넘어가게 되어 외부로 전류를 공급한다.^[10,26]

2.2. 태양전지의 종류

일반적으로 전지를 구성하는 물질에 따라 태양전지를 나눌 수 있다. 단일 실리콘 및 화합물 반도체와 같은 무기재료로 이루어진 무기태양전지와 유기소재를 중심으로 이루어진 유기태양전지로 구분된다. 그리고 최근에는 나노결정 반도체 산화물에 염료 분자를 화학적으로 흡착시킨 염료감응형 태양전지가 많이 연구되고 있다.^[27-28]

2.2.1. 무기태양전지의 원리 및 구조

무기 태양전지에 사용되는 무기소재는 반드시 반도체의 특징을 가져야 한다.

일반적으로 태양전지의 기본원리와 동일하며 p-n접합 무기 태양전지는 n-형 반도체가 전자 전달체 역할을, p-형 반도체는 홀 전달체 역할을 한다. 이때 반도체의 띠간격 에너지 (bandgap energy: 전도대 에너지 (E_{CB})와 가전자대 에너지 (E_{VB})간의 에너지 차이)보다 큰 에너지를 갖는 광자 (photon)를 흡수하여 전자-전공쌍이 형성되고, 전자는 구축된 전기장 (built-in electric field)을 통해 접합부를 지나 n-형 반도체 전극으로 이동하여 합선회로 (short-circuit)에서 전류를 발생시킨다. 전압은 개방회로 (open-circuit)에서 두 반도체의 띠간격에너지 차이에 의해서 결정된다.^[29:30]

2.2.2. 유기태양전지의 원리 및 구조

1990년대 중반부터 주로 연구되기 시작한 유기화합물 태양전지의 구조는 Figure 2(b)에서 보여지는 바와 같이 전자주개 (electron donor, D, 또는 hole acceptor)특성과 전자받개 (electron acceptor, A)특성을 갖는 유기물들로 구성되어 있는 것을 특징으로 하고 있다. 유기분자로 이루어진 태양전지가 빛을 흡수하면 전자-전공쌍이 형성되고, 형성된 전자-전공쌍은 D-A 계면으로 이동하여 전하가 분리되고 전자는 acceptor로, 정공은 donor로 이동하여 광전류 발생하게 된다. 전자-전공쌍이 이동할 수 있는 거리가 없어 광흡수량이 작아 10 nm 안팎으로 매우 짧아 효율이 낮지만, 최근에는 계면에서의 표면적을 증가하는 방법으로 효율을 향상시킬 수 있다.^[29,31]

2.2.3. 염료감응형 태양전지의 원리 및 구조

염료감응형 태양전지의 가장 중요한 요소인 염료의 경우 빛 에너지를

흡수하여 바닥상태 (ground state)에서 들뜬상태 (excited state)로 전이 (d → π^* transition) 함으로써 전자주입 역할을 수행하게 된다. 염료감응 태양전지용 염료가 갖추어야 할 조건은 첫째 가시광선 전 영역의 빛을 흡수할 수 있어야 하며, 둘째 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루고 있어야 하며, 셋째 열 및 광학적 안정성을 지니고 있어야 한다. Figure 2(c)에서 보여지는 바와 같이 염료감응 태양전지가 작동하는 과정을 요약하면 다음과 같다. 빛 에너지를 흡수한 루테늄계 염료는 바닥상태에서 들뜬상태로 전이한 후 두 가지 과정을 거쳐 전자주입이 이루어진다. 열화되지 않은 단일항 들뜬상태 (nonthermalized singlet excited state, S*)로부터 반도체 전도띠로 전자주입되는 과정과 내부 진동-이완 과정을 거쳐 삼중항 들뜬상태 (triplet excited state, T*)로 이동된 열화전자 (thermalized electron)가 주입되는 과정에서 이때 전자주입은 펨토초 내지 피코초의 매우 빠른 속도로 주입되며, 산화된 염료는 수 나노초 내에 재생된다. 반면 전자가 표면상태 (surface state)를 거쳐 전해질로 손실되는 재결합 (recombination 또는 back reaction)속도는 마이크로-밀리초로 다소 느리기 때문에 대부분의 광전자는 반도체 전도띠로 주입되어 전자전달에 참여하여 광-전기 에너지 변환효율이 우수하며, 아울러 장기 안정성 또한 우수함이 실험적으로 증명되었다.^[10-11, 29, 32-35]



Figure 2. 태양전지들의 간단한 구조 및 작동 원리. (a) 무기태양전지^[29], (b) 유기분자형 태양전지^[36], (c) 염료감응형 태양전지

Ⅲ. 실험 방법

1. 시약 및 재료

Titanium(IV) isopropoxide (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, TTIP)는 Junsei의 순도 98%를 acetic acid (CH₃COOH)는 YAKURI PURE CHEMICALS의 순도 99~100%를 사용 하였다. 65% nitric acid (HNO₃)는 MATSUOEN CHEMICALS의 순도 93.0%를 묽혀 사용하였고 ethanol (C₂H₆O, EtOH)은 J.T.Baker의 순도 99.9%를 사용하였다.

투명전도성 기관으로 fluorine-doped tin oxide (FTO) glass를 Pilkington의 면저항 제품을 사용하였고, N719로 알려진 di-tetrabutylammonium 10 Ω cisbis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridy-4,4-'dicarboxylato)-ruthenium(II) (C₅₈H₈₆N₈O₈RuS₂) 염료는 Aldrich의 순도 95%를 사용하였다. t-butyl alcohol ((CH3)3COH, t-BuOH)은 Junsei의 순도 98.0%를 사용하였고 acetonitrile (CH₃CN)은 YAKURI PURE CHEMICALS의 extra pure등급을 사용하였다. α-terpineol (CH₃C₆H₈C(CH₃)₂OH)은 KANTO CHEMICAL의 순도 95.0%를 사용하였고 ethyl cellulose (C20H38O11, ethoxyl content 48%)와 hydrogen hexachloroplatinate(IV) hydrate (H2PtCl6·xH2O)는 순도 99.9%의 Aldrich 제품을 구입하여 사용하였다. 전해질에는 4-tert-butylpyridine (C₉H₁₃N, TBP)는 순도 99%, valeronitrile (C₅H₉N)은 순도 99.5%, guanidinium thiocyanate (CH₅N₃·CHNS, GuSCN)은 순도 ≥97%, 1-butyl-3-methylimidazolium iodide (C₈H₁₅IN₂, BMII)는 순도 99%의 Aldrich 제품들을 모두 구매하여 사용하였다. Iodine (I₂)은 Junsei의 순도 99.8%를 사용하였다. DuPont사의 hot-melt film은 두께 50 m필름을 사용하였다. 실험에 사용한 물은 Breansetd NANO pure ultra water system을 사용하여 비저항값이 17.6 MΩ 으로 탈 이온화 시킨 초순수를 사용하였다. 용매들은 추가적인 정제 없이 구매한대로 사용 하였다.

2. 실험장치 및 측정기기

Hydrothermal reactor는 AID ENG사의 것으로 외부용기는 SUS304, 내부용기는 Teflon으로 된 내부부피가 100 mL로 제작하여 사용하였고 전기로는 영지기계상사의 SD-501 모델을 사용하였다. 원심분리기는 Hanil science industrial의 Mega17R 모델을 사용하였다.

Ball-milling 기기는 BMSTECH의 모델 BMG2를 사용하였고, 사용된 ball은 Zr bid로 CENOTEC에서 지름 1.4~1.6 mm 제품을 구입하여 사용하였으며, rotary vacuum evaporator와 항온조는 EYELA의 N-N Series모델과 SB-1000모델을 사용하였다. 전기화학적인 실험은 EG&G사의 Par 263A Potentiostat/Galvanostat 을 사용하였다.

X-ray diffraction (XRD) data는 PHILIPS의 PW3040 X'Pert-MPD system의 X-ray diffactometer를 사용하여 CuKα (λ=1.54 Å)를 source로 하여 4 %min의 스캔 속도로 5.01°에서 79.99°까지 측정하였다. Thermal gravimetric analysis (TGA) data는 Perkin Elmer의 Pyris 1모델을 이용하여 50 ℃ 에서 700 ℃까지 N₂ 하에서 10 ℃/min의 속도로 측정하였다. 비표면적은 QUANTACHROME의 Autosorb-1 gas adsorption analyzer로 측정하였다. Transmission electron microscope (TEM)과 FE-scanning electron microscope (FE-SEM) 이미지는 각각 JEOL의 JEM-2010모델과 JSM-6700F모델을 이용하여 측정하였다. Solar cell에 사용된 TiO₂필름의 두께는 Tencor의 Alpha-Step 500 surface profile 로 확인하였고 UV-Vis 흡광도와 투광도는 Varian 의 Carry1C 모델로 200 에서 800 nm까지 측정하였다. 태양전지의 성능 확인을 위해 IRIE Corporation의 PEC-L01 solar simulator를 광원으로 사용하였고, voltage-current data (I-V curve)는 Keithley사의 2004 source meter와 Labview로 자체 제작한 프로그램을 이용하여 측정하였다. 광원의 세기는 Peccell사의 PEC-SIO standard photodiode를 사용하여 보정하였다.

3. TiO₂ 나노입자 합성

TTIP 6.0 mL 와 acetic acid 1.2 mL 를 혼합하여 15분간 강하게 교반한다. 교반한 용액을 30 mL 증류수에 일정한 속도로 떨어뜨린 후, 60분 동안 강하게 교반한다. 이 후, 환류장치를 이용하여 공기 중에 개방된 상태에서 반응용액의 온도를 90℃로 일정하게 유지 하면서 12시간 동안 환류한 다음 실온에서 냉각시키고 원심 분리기를 이용하여 15,000 rpm으로 900 s 동안 원심 분리하여 합성된 TiO₂를 분리 시켰다. 이어서 EtOH을 이용하여 4회 세척과 원심분리를 반복한 다음 진공오븐을 이용하여 상온에서 24시간 건조시켜 TiO₂ 분말을 얻었다. 이후부터 이 시료를 T90-1로 명명한다. 반응온도 100℃이상에서는 앞서 언급한 환류 직전의 반응액을 hydrothermal reactor에 넣어 밀폐한 다음 전기로를 이용하여 150, 200, 250 로 각각 12시간 동안 반응시킨 다음 같은 방법으로 에탄올로 4번 세척하여 건조시켜 TiO₂ 나노입자 분말을 얻었다. 이들 나노입자들은 온도에 따라 각각 T150-1, T200-1, T250-1 이라 한다.

다음으로 질산 촉매에 대한 영향을 살펴보기 위하여 앞선 실험조건에서 교반 이후, 65% HNO₃를 2 mL 첨가하여 5분간 혼합한 뒤 동일한 방법으로 합성한 TiO₂ 나노입자를 각각 T90-1A, T150-1A, T200-1A, T250-1A 로 구분한다.

마지막으로 반응시간에 따른 변화를 관찰하기 위하여 앞선 두 실험 조건에서 반응시간을 24시간으로 변화시켜 합성한 TiO₂ 나노입자를 각각 T90-2, T90-2A, T150-2, T150-2A, T200-2, T200-2A, T250-2, T250-2A 로 명명하여 구분하였다.

4. 염료감응 태양전지 제작

합성한 TiO₂ 나노입자들(T90-1, T150-1, T200-1, T250-1)각각 0.6 g과 초산 0.1 mL, 초순수 0.1 mL, 에탄올 10 mL를 vial에 혼합하여 Zr bid와 함께 Ballmilling으로 100 rpm, 120 시간 동안 혼합시킨다. 이 후, α-Terpineol 2 mL를 첨가하여 24시간, ethyl cellulose (10%(w/w), in EtOH)를 3.85 mL를 첨가하여 24시간 동안 Ball-milling 혼합한다. 혼합된 용액은 Zr bid를 제거 후 둥근 바닥 플라스크로 옮겨 rotary-evaporator를 사용하여 항온조 90℃에서 부피가 1/8로 줄 때까지 농축시킨다.

TiO₂ photoanode는 농축된 sol을 FTO glass에 두께 50/m의 3M magic tape를 면적 0.25 cm²으로 한겹 두꺼로 틀을 만들어 슬라이드 글라스로 밀어 점착시킨다. Tape를 제거하고 상온에서 1시간 건조과정을 거친 후 공기중에서 150℃으로 맞추어진 전기로에서 10분간 가열한 다음, 10 ℃/min 속도로 온도를 상승시켜 450 ℃에서 30분간 소결 시킨다. 소결 이 후, 전기로의 온도가 100℃로 냉각될 때까지 약 3시간 동안 기다린 후, N719 염료 7.1121 x 10³ g 을 t-BuOH 10 mL 와 acetonitrile 10 mL 에 용해시킨 0.3 mM의 염료용액에 담그어 24시간 동안 염료를 흡착시켜 만들었다.

Solar cell의 상대전극은 saturated calomel electrode (SCE) 기준전극과 백금 상대전극을 이용하여 전기화학적 방법으로 FTO glass위에 Pt를 증착하여 만들었다. 0.5 mM H₂PtCl₆ 용액에 잠기는 FTO glass의 면적은 1.5 cm² 이 되도록 하여 chronoamperometric 방법으로 전압을 -0.04V vs. SCE로 일정하게 유지하여 180초 동안 환원시켜 만들었다.

염료감응 태양전지의 조립은 잘 알려진 방법대로 앞서 제작한 두 전극을 두께 50,4m의 hot-melt film sulyn으로 130℃로 가열하여 접착 시키고 미리

뚫어놓은 전해질 주입구에 주사기를 이용하여 전해질(0.6 M BMII, 0.03 M I₂, 0.5 M TBP, 0.1 M GuSCN in acetonitrile and valeronitrile mixture) ^[37]를 주입하여 제작하였다.



Ⅳ. 결과 및 고찰

1. Hydrothermal법에 의한 TiO₂ 나노입자 합성

1.1. 합성온도에 따른 TiO₂ 나노입자의 크기 조절

TTIP의 가수분해에 의한 TiO₂ 나노입자의 합성시에 합성온도에 따른 입자의 크기, 결정성변화 등을 살펴 보았다.

합성시에 강산이나 강염기 없이 TTIP에 초산을 가한 것을 물에 가해 온도만 변화시켜 합성하였다. 온도는 90, 150, 200, 250℃로 변화하였으며 90℃의 경우에는 1기압 하에서 reflux하였고, 나머지 온도에서는 고압용기 속에 밀폐된 상태에서 합성하였다. 이 때 초산은 hydrolysis와 condensation속도를 조절하기 위하여 필요하다. 실제로 반응의 초기단계에 초산이 bidendate리간드로 TTIP에 배위되어 Ti(OCOCH₃)(O^PP₁)₂를 형성하며 이는 hydrolysis와 condensation 속도를 늦추어 TiO₂를 anatase구조의 결정화로 유도하는 것으로 알려져 있다.^[15]

반응온도에 따라 합성된 TiO₂ 나노입자는 먼저 XRD를 통하여 확인하였다. Figure 3은 반응시간을 12시간으로 고정한 후 온도별로 합성한 TiO₂ 나노입자 XRD data를 보여준다. 합성온도가 증가할수록 결정의 결정성과 입자의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있고, 결정면을 비교하여 합성된 TiO₂ 나노입자들은 합성온도에 상관없이 모두 순수한 anatase 결정상을 가지는 것을 알 수 있다.^[38] 각각의 TiO₂ 나노입자들에 대한 입자 크기는 Table 2에서 보여주며, 이러한 XRD data로 부터 결정의 크기는 식 (1)의 Scherrer's equation^[39] 을 이용하여 입자의 크기를 구해보면 특히 환류시켜 합성한 T90-1의 경우에는 입자의 크기가 약 5 nm 이하로 합성되는 것을 알 수 있고, hydrothermal reactor로 합성한 T150-1, T200-1, T250-1의 경우는 각각 약 8 nm, 10 nm, 12 nm 크기로 합성되는 것을 알 수 있다.

$t = 0.9 \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta_B$ ······식 (1)

(t는 결정격자의 두께, 즉 결정의 크기, λ는 입사광의 파장(1.54 Å), B는 XRD data에서 최대 세기의 peak에서 1/2지점에서의 띠나비, θ_B는 최대세기의 peak의 입사각이다.)

 Figure 4는 각각의 합성온도에 따른 반응시간을 24시간으로 증가시켰을 때,

 합성된 TiO₂ 나노입자의 XRD를 보여준다. T90-2와 T150-2의 경우는 앞선 T90-1,

 T150-1과 비교하여 결정성이나 입자의 크기의 변화를 볼 수 없지만, T200-2와

 T250-2의 경우는 앞선 T200-1, T250-1보다 결정성이 좋고 입자의 크기도

 증가하는 것을 볼 수 있고, 결정면을 비교하였을 때 반응시간이 증가하여도

 합성된 TiO₂ 나노입자들은 모두 순수한 anatase 결정상을 보여준다.^[38] 각각의

 TiO₂ 나노입자들에 대한 입자 크기는 Table 2에 정리하였다.

합성온도가 200℃ 이하에서는 반응시간을 증가하여도 결정성과 입자의 크기에서 변화가 없었으나 200℃ 이상에서는 크기변화가 나타나기 때문에 이에 대한 변화를 체계적으로 확인하기 위하여 반응시간을 6시간에서 36시간 까지 변화시켜 살펴보았다. Figure 5는 200℃에서 합성한 TiO₂ 나노입자의 반응시간에 대한 XRD pattern변화를 보여준다. 동일한 반응온도에서 반응시간의 증가할수록 입자의 크기와 결정성은 증가하지만 24시간 이 후로는 입자의 크기 및 결정성이 증가하지 않는 것을 확인할 수 있었다. Figure 6에 반응시간에 따른 입자 크기의 변화를 나타내었다.

합성된 TiO₂ 나노입자(T90-1, T150-1, T200-1, T250-1)들을 공기중에서 450℃로

30분간 소결하여 결정성과 입자크기의 변화를 확인하였다. 소결한 TiO₂ 나노입자를 각각 T90-1H, T150-1H, T200-1H, T250-1H 로 구분한다. Figure 7은 이들의 XRD pattern을 Figure 3과 비교하여 보여준다. T90-1과 T150-1은 입자의 크기가 1~3 nm 증가하는 반면에 T200-1과 T250-1의 경우는 입자의 크기에 변화가 없는 것으로 확인되었다. Table 2에서 구체적인 값을 나타내었다.

Figure 8-1, 2에서는 합성한 TiO₂ 나노입자들의 TEM image를 보여준다. 합성한 TiO₂ 나노입자 (T90-1, T150-1, T200-1, T250-1)들의 형태는 주로 원형에 가깝고, 입자의 크기는 대체로 균일하며, XRD data에서 확인된 바와 같이 합성온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 입자의 크기는 TEM image에서 임의로 수십 개를 선택하여 측정하였을 때, 앞서 측정한 XRD data로 계산한 크기와 약 1~4 nm의 차이가 나는 것을 확인하였다. Table 2에 TEM image에서 측정한 각각의 TiO₂ 나노입자의 크기를 나타내었다.

합성한 TiO₂ 나노입자(T90-1, T150-1, T200-1, T250-1)들의 기공특성을 알아보기 위하여 BET를 측정하였다. Figure 9은 합성온도에 따른 TiO₂ 나노입자들의 크기변화와 따른 비표면적 변화를 비교하여 보여준다. 합성된 나노입자의 크기가 작은 T90-1과 T150-1에서는 비표면적의 차이가 보이지 않지만 나노입자의 크기가 증가할 수록 비표면적은 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 시중에 알려진 Degussa P25 제품의 비표면적인 56 m²/g과 많은 차이를 보여준다.^[43] Figure 10~13은 합성한 TiO₂ 나노입자들에 대한 Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorption isotherm 그래프를 보여준다. 합성한 TiO₂ 나노입자들은 일반적인 IV형의 isotherm형태를 통해 mesoporous임을 보여주며 모세관현상에 의해 생성된 hysteresis의 형태는 일반적인 A형의 실린더형으로 보인다.^[40] 또한 Figure 14~17는 pore size distribution을 보여주며 이를 통해 기공의 크기를 알 수

있다.^[40] 합성한 TiO₂ 나노입자들에 대한 비표면적과 기공의 크기 및 부피는 Table 3에 나타내었다.

합성한 TiO₂ 나노입자들을 TGA를 통해 수화된 상태를 확인하였다. Figure 18은 이들의 TGA curve를 보여준다. 시료의 종류에 관계없이 질량이 450℃ 부근까지 일정하게 감소하는 것을 볼 수 있다. Data로부터 합성시 반응온도가 높을수록 질량의 감소량이 작은 것을 볼 수 있다. 초기 200℃까지의 무게변화는 단순 표면 흡착된 물에 의한 것으로 생각되며 이 후 변화는 수화된물 또는 표면 hydroxyl group의 손실에 의한 것으로 보인다. 따라서 합성온도가 낮을수록 입자의 크기가 작아 표면적이 넓고 이에 따라 표면 OH group이 많거나 빠져나가지 못한 수화된 물이 많은 것으로 보인다. 감소된 질량을 수화된 물이라 가정하여 계산한식을 Table 4에 나타내었다.^[15,17,41,42]





Figure 4. 합성온도에 따른 반응시간을 24시간으로 고정하였을 때 XRD pattern.



Figure 6. 200℃에서 합성시 반응시간에 따른 TiO2입자크기의 변화.



Figure 7. TiO₂ 나노입자를 450℃로 30분간 소결하였을 때 XRD pattern.

Table 2.	조건별로	합성한	TiO ₂	나노입 <mark>자</mark> 들에	대한	입자의	크기.
							-

Sampla	Size form	Size form TEM	
Sample		After annealing	(nm)
T90-1	4.58	6.84	5.88
T90-2	4.76	TH OLY	-
T150-1	7.60	8.13	8.70
T150-2	7.86	-	-
T200-1	9.67	9.46	13.52
T200-2	10.58	-	-
T250-1	12.06	11.76	15.09
T250-2	14.60	-	-



Figure 8-1. 여러 가지 다른 온도에서 12 시간동안 합성한 TiO₂ 나노입자들의 TEM images: (a) T90-1, (b) T150-1.



(d)

Figure 8-2. 여러 가지 다른 온도에서 12 시간동안 합성한 TiO₂ 나노입자들의 TEM images: (c) T200-1, (d) T250-1.



Figure 10. 합성한 TiO₂ 나노입자 T90-1에 대한 isotherm graph.



Figure 12. 합성한 TiO₂ 나노입자 T200-1에 대한 isotherm graph.



Figure 14. 합성한 TiO₂ 나노입자 T90-1에 대한 pore size distribution.



Figure 16. 합성한 TiO_2 나노입자 T200-1에 대한 pore size distribution.



Figure 17. 합성한 TiO₂ 나노입자 T250-1에 대한 pore size distribution.

Table 3. 합성한 TiO₂ 나노입자들에 대한 비표면적의 크기와 기공의 크기 및 부피.

	T90-1	T150-1	T200-1	T250-1
Specific surface area (m ² /g)	182.4	182.5	167.6	145.9
Pore size (nm)	65.6	38.2	19.4	21.6
Pore volume (cm^3/g)	0.39	0.36	0.31	0.49



Figure 18. 다른 온도에서 합성한 TiO₂-1 나노입자들을 TGA를 통한 질량의 감소량.

Table 4. TGA 곡선의 통해서 얻은 TiO₂ 나노입자들의 질량 감소량 및 수화된 물의 양.

Weight loss 8.9	048 % 6.61	13 % 5.492 %	3.640 %
Formula TiO ₂ ·	$0.44H_2O$ TiO ₂ ·0	.31H ₂ O TiO ₂ ·0.26H	H ₂ O TiO ₂ ·0.17H ₂ O

1.2. TiO2 나노입자 합성에 대한 질산 촉매의 영향

TiO₂ 나노입자 합성시 강산을 첨가하여 가수분해 속도를 증가시켰을 때 생성되는 입자의 크기와 결정성에 미치는 변화를 살펴보았다. 이전의 연구 결과를 살펴보면 염산 촉매를 사용하였을 때, 순수한 rutile 결정을 생성하고, 질산 촉매를 사용시에는 순수한 anatase 또는 rutile 과 anatase 가 혼합된 결정을 생성한다고 알려져 있으며 고온, 고농도, 장시간 가열 조건에서는 질산 촉매 하에서도 rutile 결정을 생성한다고 알려져 있다.^[1-3,68]

Figure 19, 20에서 질산 촉매 하에서 합성한 TiO₂ 나노입자들의 XRD pattern들을 보여준다. 질산 촉매를 첨가하지 않고 합성한 TiO₂ 나노입자들의 XRD 결과 Figure 3, 4와 비교하여 질산 촉매하에서 합성한 T90-1A와 T150-1A의 경우는 T90-1, T150-1보다 결정성이 낮아지고 입자의 크기 역시 작아졌다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 T200-1A와 T250-1A는 앞에서는 관찰할 수 없었던 rutile 결정면이 생성된 것을 확인할 수 있었다.^[38] 일반적으로 600℃ 이상의 고온 또는 염산촉매에 대한 영향으로 생성되는 걸로 알려진 rutile 결정상이 250℃ 이하에서 질산촉매에 대한 영향으로 생성되는 것을 확인하였다. 반응시간을 12시간에서 24시간으로 증가하였을 때 T90-2A는 T90-1A와 비교하여 결정성 및 입자크기에 큰 차이 없음을 알 수 있었고, T150-2A는 T150-1A에서 볼 수 없었던 rutile 결정상이 생성된 것을 확인하였다. 또한 T200-2A, T250-2A에서는 결정상이 anatase 에서 rutile 로 바뀌며 반응시간의 증가로 인해 나노막대형의 순수한 rutile 결정상이 합성되는 것을 관찰할 수 있었다.^[38] XRD로 계산한 입자의 크기는 Table 5에서 보여준다.

질산 촉매 하에서 TiO₂ 나노입자를 합성할 때 질산 촉매의 영향으로 인하여 무조건적으로 rutile 결정이 생성되는 것은 아니다. 가수분해한 용액을 12시간

동안 반응시키기 이전에 환류장치를 이용하여 80℃로 1시간 동안 전처리 하여 합성시에 생성된 TiO₂ 나노입자들은 rutile 결정이 생성되지 않고 순수한 anatase 결정을 나타내었다. 이는 저온의 조건에서 생성된 TiO₂ 나노입자가 비정질 상태의 anatase형으로 생성되어 일정한 온도와 압력까지는 결정상이 변하지 않고 단지 결정성이 증가하여 입자 크기가 큰 순수한 anatase형 TiO₂ 나노입자들이 생성되는 것으로 생각된다. 합성한 TiO₂ 나노입자들은 각각 T200-1AP, T250-1AP로 구분한다. Figure 21은 질산 촉매 하에서 전처리 과정을 걸쳐 합성한 XRD 결과이다.

Figure 22-1, 2에서는 합성된 TiO₂ 나노입자(T90-1A, T150-1A, T200-1A, T200-2A)들에 대한 TEM image를 보여준다. T90-1A는 4~5 nm로 합성한 입자들 중 가장 작은 크기를 가지는 것을 확인 하였고, T200-1A에서 생성된 rutile 결정은 긴 막대모양을 가지는 것을 확인할 수 있고, 이때 막대주변을 anatase 결정이 감싸고 있는 것을 볼 수 있으며 생성된 rutile 결정이 anatase 보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. T200-2A는 다양한 크기의 나노막대형 순수한 rutile 결정을 보여준다. TEM image에서 측정한 각각의 TiO₂ 나노입자의 크기는 Table 5에 보여준다.

Figure 23은 질산 촉매 하에서 합성한 TiO₂ 나노입자들의 TGA curve를 보여준다. 질산 촉매 하에서 합성한 TiO₂ 나노입자들은 앞선 250℃에서 함성한 것을 제외하고 질산을 첨가하지 않은 TiO₂ 나노입자들에 비해 질량의 감소량이 크나 T250-1A는 오히려 질량의 감소량이 T250-1 보다 줄었다. 이는 결정성이 좋고 크기가 큰 막대형 rutile TiO₂의 경우 수화되거나 표면 hydroxyl group이 적은 것으로 생각된다. Table 6 에서는 TGA 곡선을 통해서 얻은 질량의 감소를 모두 수화된 물로 가정하여 계산된 결과를 보여준다.^[15,17,41-42]





Figure 20. 질산 촉매하에서 합성온도에 따른 반응시간을 24시간으로 고정하였을 때 XRD pattern.



Figure 21. 전처리과정을 통하여 합성한 TiO₂-1AP 나노입자에 대한 XRD pattern.

 Table 5. 질산 촉매하에서 합성한 TiO2 나노입자들에 대한 결정상과 입자의 크기.

 (W: width, L: length)

Sample	crystalline	Size from XRD (nm)	Size from TEM (nm)
T90-1A	Anatase	3.34	4.17
T90-2A	Anatase	3.30	-
T150-1A	Anatase	4.20	5.83
T150.2A	Anatase	4.86	
1130-2A	Rutile	14.22	-
T200 1A	Anatase	7.30	7.5
1200-1A	Rutile	16.30	W: 15x L: 182.5
T200-2A	Rutile	29.39	W: 28.78x L: 172.66
T250 1 A	Anatase	12.66	
1250-1A	Rutile	26.91	-
T250-1A	Rutile	34.80	-



Figure 22-1. 질산을 첨가한 조건에서 합성온도에 따른 TiO₂ 나노입자 또는 나노막대들의 TEM images. (a)T90-1A, (b)T150-1A.



Figure 22-2. 질산을 첨가한 조건에서 합성온도에 따른 TiO₂ 나노입자 또는 나노막대들의 TEM images. (c)T200-1A, (d)T200-2A.



Figure 23. 다른 온도에서 합성한 TiO₂-1A 나노입자들의 TGA를 통한 질량의 감소량.

Table 6. TGA 곡선의 통해서 얻은 TiO₂-1A 나노입자들의 질량 감소량 및 수화된 물의 양.

	140	and the second sec		
	T90-1A	T150-1A	T200-1A	T250-1A
Weight loss	13.264 %	10.725 %	8.458 %	3.054 %
Formula	TiO ₂ ·0.68H ₂ O	$TiO_2 \cdot 0.53H_2O$	$TiO_2 \cdot 0.41H_2O$	TiO ₂ ·0.14H ₂ O

2. 염료감응형 태양전지

2.1. 나노 다공성 TiO2 박막광전극의 특성

합성한 TiO₂ 나노입자(T90-1, T150-1, T200-1, T250-1)및 시중에 유통되는 Degussa P25와 TiO₂와 anatase결정성의 중국산 CNTi-01 TiO₂ (CA)를 사용하여 염료감응형 태양전지 광전극용 나노다공성 TiO₂ 박막을 제작하였다. TiO₂박막의 제작은 실험에서 밝힌 바와 같이 널리 알려진 ethyl cellulose binder에 a-Terpineol을 용매로 sol을 제조하여 doctor blade방식으로 casting한 후 하소하여 제작하였다. Figure 24-1, 2는 합성한 TiO₂들을 사용하여 제작한 박막의 FE-SEM image들을 보여준다. 사용된 TiO₂ 나노입자의 크기가 상대적으로 작은 T90-1, T150-1의 경우 입자간의 경계가 불분명하며 박막 표면의 조밀도가 크며 사용된 TiO₂ 나노입자의 크기가 상대적으로 큰 T200-1, T250-1의 경우 입자의 경계가 분명하고 박막의 표면의 조밀도는 큰차이를 보이지 않는다.

각각의 sol을 FTO glass 표면에 흡착하여 Alfa step을 이용하여 박막의 두께를 측정하였다. 박막의 두께는 합성한 TiO₂의 입자의 크기가 클수록 두꺼워 진다. Table 7은 FTO glass위에 흡착된 박막의 두께를 보여준다.

Figure 25는 TiO₂전극에 흡착된 N719 염료를 50 mM NaOH 용액으로 탈착시켜 염료가 흡착된 정도를 UV absorption spectrum을 통하여 보여준다. 측정전 NaOH용액에 대한 흡수 파장을 보정하여 측정하였고 N719염료의 흡수 파장인 540 nm 부근에서 파장의 흡광도를 측정하여 염료를 흡착시킨 면적과 흡광계수 (14,007/M·cm²)^[44]를 나누어 흡착량을 계산하였다. 염료의 흡착량은 흡착된 박막의 두께가 더 두꺼운 P25와 CA보다 T250-1이 가장 큰 값을 보인다. 이는 사용된 TiO₂ 나노입자의 크기가 큰 P25와 CA의 경우 염료가 박막의

표면으로부터 전극의 내부까지 침투하지 못했을 것으로 보이며, 상대적으로 입자의 크기가 작은 T90-1과 T150-1의 경우 사용된 입자의 크기가 상대적으로 작아서 흡착된 박막의 두께가 얇아져 염료의 흡착량이 낮으며 입자의 크기가 상대적으로 비슷한 T200-1의 경우 염료의 흡착량이 많은 차이를 보이지 않는다. 또한 염료의 흡착량은 TiO₂ 나노입자의 크기 및 제작한 광전극의 공극율에 의존된다. 광전극의 공극율은 FTO glass표면에 흡착된 TiO₂ 나노입자의 질량과 염료를 흡착시킨 면적에 bulk한 anatase의 밀도를 나누어 계산한 실제부피를 박막의 두께와 흡착시킨 면적만으로 구한 가상의 부피의 차이를 백분율로 나타내었다. 또한 면적당 흡착될 수 있는 염료의 양을 염료의 흡착량으로 나누어 surface roughness factor를 구하였고 TiO₂ 광전극의 측정값은 Table 7에서 보여진다.

 Figure 26는 제작한 TiO2 광전극의 투과도를 보여준다. 전극의 투과도는 FTO

 glass 표면에 흡착된 박막의 두께와 흡착된 염료의 양에 의한 표면에서

 일어나는 산란에 의존한다. 또한 TiO2 전극 자체에서의 산란에 의해서도 영향을

 받았을 것이다. 측정전 FTO glass에 대한 투과도를 보정하여 측정하였고

 N719염료의 흡수 파장인 540 nm 부근에서 투과도를 측정하였다. 측정한

 투과도는 Table 7에서 보여진다.



Figure 24-1. 합성 TiO₂들로 고온 성막한 glass/FTO/TiO₂ 박막들의 FE-SEM images. (a)T90-1, (b)T150-1.



Figure 24-2. 합성 TiO₂들로 고온 성막한 glass/FTO/TiO₂ 박막들의 FE-SEM images. (c)T200-1, (d)T250-1.



Figure 26. TiO₂ 광전극에 대한 Transmittance spectrum.

TiO ₂	Size (VRD) Thickness		Dye loading	T	Porosity	Roughness	Weight
			(moi)	(%)	(%)	Tactor	(g)
T90-1	5 nm	2.1 <i>µ</i> m	3.7 x 10 ⁻⁸	17.0	47.5	222.9	4.3 x 10 ⁻⁴
T150-1	8 nm	3.5 <i>µ</i> m	3.0 x 10 ⁻⁸	16.7	78.8	180.7	2.9 x 10 ⁻⁴
T200-1	10 nm	4.7 <i>µ</i> m	5.3 x 10 ⁻⁸	6.9	56.9	319.3	7.9 x 10 ⁻⁴
T250-1	12 nm	5.0 <i>µ</i> m	6.3 x 10 ⁻⁸	16.7	52.8	379.5	9.2 x 10 ⁻⁴
CA	16 nm	5.5 µm	3.0 x 10 ⁻⁸	27.2	68.8	180.7	6.7 x 10 ⁻⁴
P25	26 nm	6.7 µm	2.6 x 10 ⁻⁸	11.0	67.5	156.6	9.0 x 10 ⁻⁴
	1						2

Table 7. TiO₂ 광전극의 특성.

Dye : N719 0.3 mM, Substrate : FTO glass, active area : 10X10 mm²

 λ_{MAX} : 540 nm , d= 3.9 g/mL (P25 d= 4.13 g/mL)

2.2 염료감응형 태양전지 광변환 특성

염료감응형 태양전지의 제작은 널리 알려진 방법에 의해 TiO₂ photo anode/dye/electrolyte/Pt-count electrode 구조로 제작하였다. 두 전극의 접착은 hot melt film을 사용하여 130℃의 hot plate위에서 압력을 가하여 접착시켰고 사용한 전해질은 acetonitrile/valeronitrile (85/15) 혼합용액에 0.6 M BMII, 0.03 M I₂, 0.5 M TBP, 0.1 M GuSCN를 첨가제로 혼합한 것을 사용하였다. 이때 사용한 TiO₂ 광전극의 면적은 0.5x0.5 cm²으로 일정하게 제작하여 사용하였다.

Figure 27는 제작한 태양전지로부터 측정한 I-V curve를 보여준다. 제작한 태양전지의 광변환 효율은 염료의 흡착량이 상대적으로 가장 많은 T250-1을 사용하였을 때 가장 높을 것 이라는 예상과 달리 T200-1 나노입자를 사용하여 제작한 태양전지의 광변환 효율이 상대적으로 가장 높았다. 앞서 측정한 광전극의 측정결과로부터 비교하여 보았을 때, 염료의 흡착량이 상대적으로 작은 P25와 CA를 사용한 태양전지는 낮은 광변환 효율을 보여주며 오히려 염료의 흡착량이 가장 많은 T250-1의 경우 광변환 효율이 T200-1 보다 낮으며 T90-1, T150-1과 비슷한 광변환 효율을 보여준다. 제작한 태양전지의 충진률은 공극율이 상대적으로 가장 큰 T150-1이 가장 좋았다.

 Table
 8는
 측정한
 전류-전압
 곡선으로부터
 얻은
 개방전류(Voc)와

 단락전류(J_{sc}), 충진률(FF)과 광변환 효율을 보여준다.^[10]



Table 8. 제작한 염료감응형 태양전지의 광전환 효과.

Sample	Efficiency (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	Fill Factor	Condition	
90℃	2.47	5.33	0.70	0.66	Electrolute - DMU	
1 50 ℃	2.75	5.27	0.75	0.69		
200℃	3.81	7.87	0.73	0.67	Substrate · FTO	
250℃	2.54	5.67	0.70	0.64	Active area : 5X5 mm ²	
CA	2.02	4.09	0.73	0.68		
P25	1.18	2.49	0.71	0.66		

V. 결론

최근 뛰어난 광촉매로 사용되는 나노결정 산화물 반도체인 TiO₂ 나노입자를 여러가지 조건에 따라 합성하였고 합성한 TiO₂ 나노입자를 이용하여 광전극을 제작하여 그 특성과 광변환효율을 연구하였다.

Titanium tetraisopropoxide의 가수분해 수열 반응에서 온도와 시간을 조절하여 다양한 크기의 TiO₂ 나노입자를 합성하였고 질산 촉매의 여부에 따라 TiO₂의 결정성과 모양 크기들 또한 변화시킬 수 있었다.

합성방법은 크게 산·촉매의 사용 여부로 구분하였고 나머지는 반응시간과 온 도를 동일하게 조작하였다.

먼저, 강산 촉매없이 가수분해하는 경우에 반응 온도를 90 - 250 ℃로 조절함 에 따라 4-15 nm 직경의 순수한 anatase 결정성의 나노입자를 합성할 수 있었고 합성 시간이 증가하면 24시간까지는 입자의 크기가 온도별로 조금씩 증가하였 으나 24시간 이후에는 일정한 온도에서는 크기의 변화가 없었다. 즉, 실험의 조 건에서는 산-촉매를 사용하지 않을 경우 합성되는 TiO₂ 나노입자의 크기는 반 응시간보다 합성온도에 의존하며 TGA curve에 의한 질량감소량을 통하여 TiO₂ 나노입자의 순도는 합성온도가 높을수록 뛰어났다. 또한 비표면적은 TiO₂ 나노 입자의 크기가 5-8 nm일 때는 차이를 보이지 않지만 입자크기가 10 nm이상에서 는 일정하게 감소하였다.

질산 촉매 하에서는 150 ℃ 이하의 저온에서는 결정성의 변화없이 오히려 강 산 촉매없이 합성한 TiO₂ 나노입자보다 입자의 크기가 감소하는 경향을 보였고 200 ℃ 이상의 온도에서는 나노막대형의 rutile 결정이 형성되기 시작하여 24시 간 이상의 합성조건에서는 aspect ratio 6-15의 다양한 rutile 나노막대 결정이 형 성되었다. 또한 동일한 질산 조건하에서도 약 80 ℃의 저온에서 1시간 가량 열

처리 후에 200 ℃ 이상의 온도로 올린 경우에는 rutile 결정이 전혀 나타나지 않았다.

강산 촉매없이 가수분해를 통해 합성한 여러 가지 입자 크기의 순수한 anatase 결정형 TiO₂ 나노입자들을 사용하여 TiO₂ 나노다공성 박막을 제작하였다.

입자크기에 따른 이들의 물리적 특성을 비교 분석한 결과 같은 조건으로 제 작할 경우 박막의 두께는 입자의 크기가 클수록 커지나 박막의 다공성은 중간 크기인 7-8 nm의 경우 가장 컸으며 염료의 흡착량으로 계산된 surface roughness factor는 입자 크기에 따른 경향성을 보여주지는 않았지만 합성한 TiO₂들이 시 판되는 TiO₂들 보다 모두 크게 나타났다. 이들을 활용하여 염료감응형 태양전지 를 제작하였을 때 시판되는 Degussa P25 TiO₂ 및 순수 anatase TiO₂(CNTi-O1)를 사용하여 같은 조건에서 제작된 태양전지와 광변환 특성을 비교해 본 결과 합 성 TiO₂들이 모두 시판 TiO₂보다 변환효율이 높았으며 합성 TiO₂ 가운데 입자 의 크기가 약 10 nm인 것이 가장 좋은 효율을 보여주었다.

VI. 참고논문

- [1] Wu, M.; Long, J.; Huang, A.; Luo, Y. *Langmuir.* **1999**, *15*, 8822.
- [2] Park, N. G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A.J. J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 8989.
- [3] Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K. J. Phys. Chem. 2009, 113, 16151.
- [4] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature*. **1972**, *238*, 37-8.
- [5] Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. BKC Inc. Tokyo. 1999.
- [6] Mahshid, S.; Sasani Ghamsari, M.; Askari, M.; Afshar, N.; Lahuti, S. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2006, 9(2), 65.
- [7] Huang, Q.; Gao, L. Chem. Lett. 2003, 32(7), 638.
- [8] Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J. P. J. Mater. Sci. 2007, 42, 6689.
- [9] Jung, S. H.; Hwang, K. J.; Kang, S. W.; Jeong, H. G.; Jeong, S. I.; Lee, J. W. J. Korea Ind. Eng. Chem. 2009, 20, 227.
- [10] O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature. 1991, 353, 737.
- [11] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Humpbry-Baker, R.; Miiller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382.
- [12] Grätzel, M. J. Photochem. Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2003, 4, 145.
- [13] Gregor, W. Lorenz Crell's Chemische Annalen 1791, 40.
- [14] Yin, H.; Wada, .; Kitamura, T.; Kambe, S.; Murasawa, S.; Mori, H.; Sakata, T.; Yanagida, S. J. Mater. Chem., 2001, 11, 1694.
- [15] Parra, R.; Góes, M. S.; Castro, M. S.; Longo, E.; Bueno, P. R.; Varela, J. A. Chem. Mater. 2008, 20, 143.
- [16] Li, S.; Ye, G.; Chen, G. J. Phys. Chem. C. 2009, 113, 4031.
- [17] Bleta, R.; Alphonse, P.; Lorenzato, L. J. Phys. Chem. C. 2010, 114, 2039.
- [18] Burdett, J. K.; Inogr. Chem. 1985, 24, 2244.
- [19] Burdett, J. K.; Hughbanks, T.; Miller, G. J. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3639.
- [20] Boschloo. G. K.; Gossens. A.; Schooman. J. J. Electroanal. Chem. 1997, 428, 25.

- [21] Diebold, U.; Surf. Sci. Rep. 2003, 48, 53.
- [22] Mo, S. D.; Ching, W. Y. Phys. Rev. B. 1995, 51, 13023.
- [23] Dambournet, D.; Belharouak, I.; Amine, K. Chem. Mater. 2010, 22, 1179.
- [24] Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yater, J. T. Chem. Rev. 1995, 95, 735.
- [25] Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. J. Photochem. Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2000, 1, 1–21.
- [26] Carlson, D. E.; Wronski, C.R.; Appl. Phys. Lett. 1976, 28, 671.
- [27] Smilowitz, L.; Sariciftci, N. S.; Wu, R.; Gettinger, C.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Phys. Rev. B. 1993, 47, 13835.
- [28] Kraabel, B.; Hummelen, J. C.; Vacar, D.; Moses, D.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. J. Chem. Phys. 1996, 104, 4267.
- [29] Park, N.-G. 한국태양에너지학회지 제 4권 제 2호. 2005, 5, 27-43.
- [30] Tao, M. The Electrochemical Society Interface Winter 2008.
- [31] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. J. Mater. Res., 2004, 19, 1924.
- [32] Benkö, G.; Kallioinen, J.; Korppi-Tommaola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundström, V. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 489.
- [33] Asbury, J. B.; Ellingson, R. J.; Ghosh, H. N.; Ferrere, S.; Nozik, A. J.; Lian, T. J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 3110.
- [34] Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. J. Phys. Chem. 1996, 100, 20056.
- [35] Hinsch, A.; Kroon, J. M.; Kern, R.; Uhlendorf, I.; Holzbock, J.; Meyer, A.; Ferber, J. Prog. Photovolt. Res. Appl. 2001, 9, 425.
- [36] Nelson, J. Materials today. 2002, 5, 20.
- [37] Ito, S.; Chen, P.; Comte, P.; Nazeerueein, M. K.; Liska, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2007**, *15*, 603.
- [38] **2003** JCPDS-International Center for Diffraction Data.
- [39] Patterson, A. L. Phys. Rev. 1939, 56, 978.

- [40] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure & Appl Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [41] Truijen, I.; Hardy, A.; Van Bael, M. K.; Van den Rul, H.; Mullens, J. *Thermochimica Acta*. 2007, 456, 38.
- [42] Kaniyoor, A.; Ramaprabhu, S. AIP Conf. Proc. 2011, 1349, 289.
- [43] Raj, K. J. A.; Viswanathan, B. Indian J. Chem. 2009, 48A, 1378.
- [44] Ryan, M. Platinum Metals Rev. 2009, 53(4), 216.

