

## 페로브스카이트형태양빛전지용 나노TiO<sub>2</sub>막의 합리적인 제조조건에 대한 연구

류권일, 고성국, 김별

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《이와 함께 에너지를 효과적으로 리용하고 절약하기 위한 과학기술적문제들을 풀어야 하며 태양에너지, 풍력에너지를 비롯한 새로운 에너지를 개발하기 위한 연구에 힘을 넣어 그 리용전망을 확고히 열어놓아야 합니다.》(《김정일선집》 중보판 제15권 487페이지)

나노TiO<sub>2</sub>막은 빛증감색소를 흡착하는 담체의 기능과 주입된 전하를 분리하고 수송하는 운반체의 기능을 수행하는 페로브스카이트형태양빛전지의 구성요소이다.[4] 페로브스카이트형태양빛전지의 빛-전기변환효율을 개선하기 위하여서는 나노TiO<sub>2</sub>막의 구조를 조절하여 빛증감색소의 빛흡수효율을 높여야 한다.[5]

우리는 색소의 흡착제이며 전자포집에서 중요한 역할을 수행하는 나노TiO<sub>2</sub>막을 합성하기 위한 합리적인 조건을 확립하기 위한 연구를 하였다.

### 재료와 방법

나노TiO<sub>2</sub>막의 합성에 리용한 티탄이소프로폭시드(《Aldrich》)는 화학순이며 빙초산, 질산, 에틸알콜, 이소프로필알콜은 분석순이다.

유리로는 불소를 첨가한 전도성투명유리(FTO, 15Ω/cm<sup>2</sup>, 《Fluka》)를 리용하였다.

광원으로는 할로젠등을 리용하였으며 비침도는 조도계(《ЛЮКМЕТР Ю116》)로 측정하였다.

TiO<sub>2</sub>의 결정특성은 X선회절분석기(《XRD-Rigaku IGC2》)로 조사하였다.

나노TiO<sub>2</sub>막의 결정구조는 주사전자현미경(《Quanta 200》)으로 관찰하였다.

TiO<sub>2</sub>막의 두께는 읍찌미터(《ИКВ-550239》)로 측정하였다.

빛전지의 열린회로전압과 닫긴회로전류세기는 수자식회로시험기(《DT-830B》)로 측정하였다.

나노TiO<sub>2</sub>파스타는 선행연구방법[3]에 기초하여 다음과 같이 제조하였다.

5.5mL의 초산, 14mL의 이소프로필알콜, 3.4mL의 무이온수를 혼합하고 이것을 12mL의 티탄이소프로폭시드용액에 방울방울 첨가하면서 세계 교반한다. 교반후 0.5g의 TiO<sub>2</sub>분말(《P-25》)을 위의 콜로이드용액에 넣고 교반하여 TiO<sub>2</sub>파스타를 제조하였다.

나노TiO<sub>2</sub>막은 먼저 전도성투명유리(FTO)를 증류수, 트리톤 X-100수용액, 에틸알콜로 세척하고 에틸알콜매질에서 초음파세척기(400W)로 10min동안 처리하였다. 세척한 FTO유리를 건조시킨 다음 은파스타를 입히고 500℃에서 1h동안 열처리하여 전류수집선을 형성하였다. 다음 전지활성면적이 1cm×1cm 되게 12.7mm 두께의 테프(《Scotch》)를 붙인 다음 제조한 나노TiO<sub>2</sub>파스타를 칼도포법으로 입혀 TiO<sub>2</sub>겔막을 형성하였다. 피복한 TiO<sub>2</sub>겔막을 80℃에서 30min동안 건조시키고 소결로(500℃)에서 30min동안 열처리하여 나노TiO<sub>2</sub>막을 제조하였다.

나노TiO<sub>2</sub>막의 두께는 전도성투명유리우에 테프를 여러층 붙이면서 나노TiO<sub>2</sub>파스타를 칼도포하는 방법으로 조절하였다. 소결한 TiO<sub>2</sub>막의 두께를 옵찌메터로 측정하였다.

전지조립과 빛전기적특성검사는 다음과 같이 진행하였다.

나노TiO<sub>2</sub>막을 입힌 투명전도성유리우에 채인쇄법으로 ZrO파스타층을 입히고 80℃에서 30min동안 건조시킨 다음 450℃에서 30min동안 소결하고 나노탄소파스타를 그우에 채인쇄법으로 입혔다. 다음 그것을 80℃에서 30min동안 건조시키고 500℃에서 30min동안 소결한 다음 여기에 PbI<sub>2</sub>을 방울침적법으로 입혀 70℃에서 건조시켰다. 다음 그것을 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I용액에 잠그어 페로브스카이트화합물을 나노TiO<sub>2</sub>층에 입혔다. 다음 할로젠등(100W/cm<sup>2</sup>)으로 빛을 쏘이면서 닫긴회로전류세기와 열린회로전압을 측정하였다.

전지의 빛-전기변환효율( $\eta$ )은 선행방법[2]으로 결정하였다.

## 결과 및 논의

### 1) 나노TiO<sub>2</sub>파스타의 빛전기적특성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

나노TiO<sub>2</sub>파스타를 제조하고 전도성유리우에 칼도포법으로 피복한 다음 450℃에서 30min 동안 소결하여 나노TiO<sub>2</sub>막을 제조하였다. 나노TiO<sub>2</sub>막의 XRD는 그림 1과 같다.

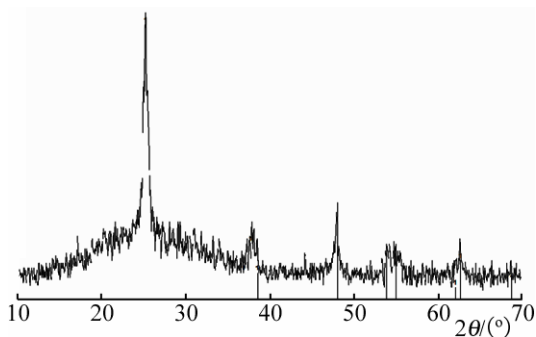


그림 1. 나노TiO<sub>2</sub>막의 XRD

그림 1에서 보는바와 같이 제조된 막의 XRD 분석결과  $2\theta$ 가 25.3, 38.0, 48.4°인 위치에서 흡수봉우리가 나타났다. 이것을 선행연구자료[1]와 비교해보면 제조된 나노TiO<sub>2</sub>막이 정확히 아나타즈이며 결정성이라는것을 보여준다. 나노립자의 크기를 선행방법[1]에서의 공식을 리용하여 계산하면 대략 18~20nm정도이다.

나노TiO<sub>2</sub>막의 SEM사진은 그림 2와 같다.

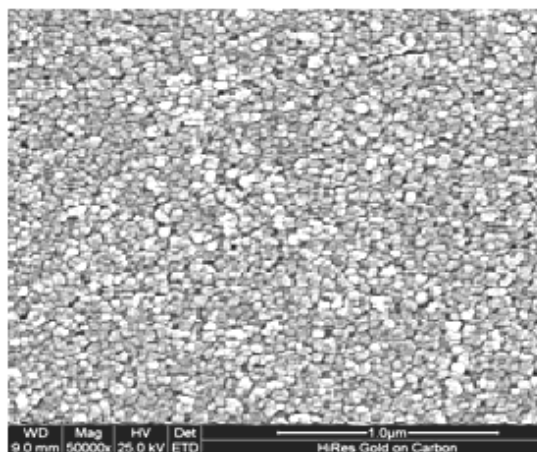


그림 2. 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막의 SEM사진

그림 2에서 보는바와 같이 주사식전자현미경사진에서 결정립자들은 균일하게 배열되어있었으며 막을 구성하고있는 립자의 크기는 15~20nm였다. 나노TiO<sub>2</sub>막의 XRD와 SEM사진을 통하여 제조한 나노TiO<sub>2</sub>막은 결정성아나타즈이며 균일하고 립자의 크기가 15~20nm라는것을 알수 있었다.

나노TiO<sub>2</sub>파스타제조에서 물함량이 전지의 빛전기적특성에 미치는 영향을 보기 위하여 티탄이소프로폭시드의 물작용분해에 리용되는 물의 량을 1~6mL로 변화시키면서 파스타를 제조하고 전지를 구성한 다음 빛전기적특성을 조사하였다.(표 1)

표 1에서 보는바와 같이 물의 량이 4mL일 때 닫긴회로전류세기가 10.6mA/cm<sup>2</sup>, 열린회

표 1. 나노TiO<sub>2</sub>파스타제조에서 물량의 영향

물량 /mL	닫긴회로전류세기 /(mA·cm <sup>-2</sup> )	열린회로전압 /V	충만인자( <i>ff</i> )	효율( <i>η</i> ) /%
1	0.8	0.46	0.87	0.3
2	8.8	0.58	0.56	3.0
3	10.6	0.61	0.51	3.4
4	10.6	0.61	0.53	3.5
5	7.7	0.59	0.49	2.3
6	0.6	0.57	0.87	0.3

초산 5.5mL, 이소프로필알콜 14mL, 티탄이소프로폭시드 12mL, TiO<sub>2</sub>분말 0.5g

로전압이 0.61V, 충만인자가 0.53, 효율이 3.5%로서 가장 높았다. 때문에 티탄이소프로폭시드를 물작용분해하는데 필요한 물량을 4mL로 정하였다.

티탄이소프로폭시드를 물작용분해할 때 나노TiO<sub>2</sub>립자의 결정씨형성을 억제하는데 리용되는 초산의 농도가 나노TiO<sub>2</sub>파스타의 빛전기적특성에 어떤 영향을 미치는가를 보기 위하여 초산의 량을 1~11mL로 변화시키면서 전지의 특성을 검사하였다.(표 2)

표 2. 나노TiO<sub>2</sub>막의 빛전기적특성에 미치는 초산량의 영향

초산량 /mL	닫긴회로전류세기 /(mA·cm <sup>-2</sup> )	열린회로전압 /V	충만인자( <i>ff</i> )	효율( <i>η</i> ) /%
1.0	9.1	0.63	0.52	3.1
3.0	9.5	0.65	0.54	3.4
5.5	10.6	0.61	0.53	3.5
8.0	9.2	0.59	0.53	2.9
11.0	3.1	0.51	0.5	0.8

물 4mL, 이소프로필알콜 14mL, 티탄이소프로폭시드 12mL, TiO<sub>2</sub>분말 0.5g

표 2에서 보는바와 같이 초산의 량이 5.5mL일 때 닫긴회로전류세기와 열린회로전압, 충만인자와 효율이 제일 높았다. 그러므로 합리적인 초산의 량을 5.5mL로 정하였다.

티탄이소프로폭시드의 물작용분해매질로 리용되는 이소프로필알콜의 농도가 나노TiO<sub>2</sub>막의 빛전기적특성에 미치는 영향을 보기 위하여 이소프로필알콜의 량을 7~21mL로 변화시키면서 나노TiO<sub>2</sub>파스타를 제조하고 전지를 구성한 다음 전지의 특성을 검사하였다.(표 3)

표 3. 나노TiO<sub>2</sub>막의 빛전기적특성에 미치는 이소프로필알콜농도의 영향

이소프로필 알콜/mL	닫긴회로전류세기 /(mA·cm <sup>-2</sup> )	열린회로전압 /V	충만인자( <i>ff</i> )	효율( <i>η</i> )/%
7	6.1	0.57	0.41	1.4
10	10.3	0.62	0.46	3.0
14	10.6	0.61	0.53	3.5
18	8.7	0.58	0.48	2.5
21	4.2	0.53	0.45	1.0

물 4mL, 초산 5.5mL, 티탄이소프로폭시드 12mL, TiO<sub>2</sub>분말 0.5g

표 3에서 보는바와 같이 이소프로필알콜의 량이 14mL일 때 닫긴회로전류세기가 10.6

$\text{mA}/\text{cm}^2$ , 열린회로전압이 0.61V, 충만인자가 0.53, 효율이 3.5%로서 가장 높았다. 이로부터 이 소프로필알콜의 량을 14mL로 정하는것이 적합하다는것을 알수 있다.

티타이소프로폭시드는 이소프로필알콜의 매질속에서 물과 반응하면 물작용분해되면서 나노 $\text{TiO}_2$ 립자를 형성한다. 티타이소프로폭시드의 농도가 높으면 물작용분해가 급속히 진행되면서 나노 $\text{TiO}_2$ 립자의 결정씨형성속도와 성장속도가 커지면서 립자의 립도가 커지게 된다. 티타이소프로폭시드의 량을 7~16mL로 변화시키면서 물작용분해를 진행하고 나노 $\text{TiO}_2$ 막을 제조하고 전지를 구성하여 빛전기적특성을 조사하였다.(표 4)

표 4. 나노 $\text{TiO}_2$ 막의 빛전기적특성에 미치는 티타이소프로폭시드농도의 영향

티타이소프로 폭시드/mL	닫긴회로전류세기 /( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	열린회로전압 /V	충만인자( $\eta$ )	효율( $\eta$ ) /%
7	6.1	0.53	0.43	1.4
10	10.1	0.61	0.47	3.0
12	10.6	0.62	0.53	3.5
14	7.7	0.56	0.45	2.5
16	5.2	0.53	0.41	1.0

물 4mL, 초산 5.5mL, 이소프로필알콜 14mL,  $\text{TiO}_2$ 분말 0.5g

표 4에서 보는바와 같이 티타이소프로폭시드의 량을 12mL로 할 때 제조한 나노 $\text{TiO}_2$ 막의 빛전기적특성은 닫긴회로전류세기가  $10.6\text{mA}/\text{cm}^2$ , 열린회로전압이 0.62V, 충만인자가 0.53, 효율이 3.5%로서 제일 높았다. 이로부터 티타이소프로폭시드의 량을 12mL로 정하였다.

나노 $\text{TiO}_2$ (《P-25》)분말을 나노 $\text{TiO}_2$ 콜로이드용액에 넣고 강하게 교반하여 혼합한 다음 이것을 리용하여 나노 $\text{TiO}_2$ 파스타를 제조한다. 이때 나노 $\text{TiO}_2$ (《P-25》)분말의 량에 따르는 나노 $\text{TiO}_2$ 파스타의 빛전기적특성을 보기 위하여 분말의 량을 0.5~1.3g으로 변화시키면서 나노 $\text{TiO}_2$ 막의 빛전기적특성을 조사하였다.(표 5)

표 5. 나노 $\text{TiO}_2$ 막의 빛전기적특성에 미치는 나노 $\text{TiO}_2$ 분말량의 영향

나노 $\text{TiO}_2$ 분말량/g	닫긴회로전류세기 /( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	열린회로전압 /V	충만인자( $\eta$ )	효율( $\eta$ ) /%
0.3	10.6	0.61	0.53	3.5
0.5	10.8	0.61	0.55	3.7
0.8	10.7	0.60	0.55	3.6
1.3	7.9	0.59	0.55	2.6

물 4mL, 이소프로필알콜 14mL, 티타이소프로폭시드 12mL, 초산 5.5mL

표 5에서 보는바와 같이 나노 $\text{TiO}_2$ 분말의 량을 0.5g 첨가하여 제조한 나노 $\text{TiO}_2$ 파스타를 가지고 제조한 나노 $\text{TiO}_2$ 막으로 전지를 구성하는 경우에 닫긴회로전류세기가  $10.6\text{mA}/\text{cm}^2$ , 열린회로전압이 0.61V, 충만인자가 0.55, 효율이 3.7%로서 제일 높았다. 이로부터 나노 $\text{TiO}_2$ 콜로이드에 혼합하는 나노 $\text{TiO}_2$ 분말의 량을 0.5g으로 정하였다.

이상의 결과로부터 가장 적합한 나노 $\text{TiO}_2$ 파스타를 제조하기 위한 물의 량을 4mL, 초산의 량을 5.5mL, 이소프로필알콜의 량을 14mL, 티타이소프로폭시드의 량을 12mL, 나노 $\text{TiO}_2$ 분말의 량을 0.5g으로 정하였다.

## 2) 막두께에 따르는 나노TiO<sub>2</sub>막의 빛전기적특성

나노TiO<sub>2</sub>막의 두께는 색소에서 생긴 전자의 확산길이와 관계되는데 막두께가 두꺼우면 생긴 전자의 확산길이 길어지므로 류실전류세기가 커지고 총적으로 단긴회로전류세기가 작아지게 된다. 특히 페로브스카이트형태양빛전지에서는 전해질을 리용하지 않으므로 색소에서 려기된 전자가 고상을 통해 전자포집체로 흐르기때문에 나노TiO<sub>2</sub>막의 두께를 정확히 조절하는것은 중요한 문제로 나선다.

나노TiO<sub>2</sub>막의 두께를 변화시키면서 전지의 특성을 조사하였다. 나노TiO<sub>2</sub>막두께에 따르는 빛전기적특성은 표 6과 같다.

표 6. 나노TiO<sub>2</sub>막두께에 따르는 빛전기적특성

나노TiO <sub>2</sub> 막두께 /nm	단긴회로전류세기 /(mA·cm <sup>-2</sup> )	열린회로전압 /V	충만인자( <i>ff</i> )	효율( <i>η</i> ) /%
200~300	7.1	0.53	0.43	1.6
300~400	8.3	0.56	0.47	2.2
400~500	10.6	0.62	0.53	3.5
500~600	10.2	0.61	0.51	3.2
600~700	6.2	0.53	0.41	1.3

표 6에서 보는바와 같이 나노TiO<sub>2</sub>막의 두께가 400~600nm일 때 단긴회로전류세기, 열린회로전압, 충만인자, 효율이 제일 높았다. 이로부터 페로브스카이트형태양빛전지에서 나노TiO<sub>2</sub>막의 두께는 400~600nm가 적합하다고 볼수 있다.

## 맺 는 말

나노TiO<sub>2</sub>파스타는 물의 량을 4mL, 초산의 량을 5.5mL, 이소프로필알콜의 량을 14mL, 티란이소프로폭시드의 량을 12mL, 나노TiO<sub>2</sub>분말의 량을 0.5g로 제조할 때 빛전기적특성이 제일 좋았다.

나노TiO<sub>2</sub>막의 두께는 400~600nm일 때 높은 빛전기적특성을 나타냈다.

## 참 고 문 헌

- [1] 리철; 나노사기재료, 김책공업종합대학출판사, 18~19, 165~185, 주체94(2005).
- [2] M. Gratzel et al.; Chemistry, **164**, 3, 2004.
- [3] Li Yang et al.; Solar Energy, **81**, 717, 2007.
- [4] Yeji Lee et al.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **16**, 609, 2010.
- [5] Konrad Wojciechowski; Energy & Environmental Science, **7**, 1142, 2014.

## **Suitable Preparation Condition of Nano-TiO<sub>2</sub> Film for Perovskite Solar Cells**

*Ryu Kwon Il, Ko Song Guk and Kim Pyol*

When the nano-TiO<sub>2</sub> paste was prepared in condition of containing with 4mL water, 5.5mL acetic acid, 14mL isopropylalcohol, 12mL tithanisopropoxide, 0.5g nano-TiO<sub>2</sub> powder, the photo-electrical properties of solar cells are the highest. Nano-TiO<sub>2</sub> films with 400~600nm thickness have the good photo-electrical properties.

Key words: nano-TiO<sub>2</sub> paste, photo-electrical property, solar cell