

TiCl₄의 물작용분해를 리용한 페로브스카이트형 빛전지의 치밀층제조와 특성연구

김별, 고성국, 선우경수, 리광호

색소증감형빛전지의 개발과정에 새롭게 출현한 페로브스카이트형빛전지는 새로운 형태의 3세대빛전지의 하나로서 제작원가가 낮고 효율이 높은것으로 하여 세계적으로 이에 대한 연구가 광범히 진행되고있다.[1, 7-10]

페로브스카이트형빛전지에서 치밀층은 구멍차단기능과 재결합방지기능을 수행하는 필수적요소이며 분무열분해, 회전도포, 화학기상침적법과 같은 여러가지 방법으로 이것을 제작할수 있다.[6, 7] 특히 TiCl₄의 물작용분해에 의한 TiO₂치밀층의 제작방법은 간단하고 원가가 낮은것으로 하여 빛전지연구에 널리 적용되고있다.[2-5]

우리는 TiCl₄의 물작용분해방법으로 치밀층을 제조하고 그것이 빛전지특성에 미치는 영향을 검토하였다.

재료와 방법

시약 및 재료 치밀층제조에 리용한 4염화티탄(TiCl₄)과 빛증감제제조에 리용한 요드화연(PbI₂), 디메틸포름아미드(DMF), 이소프로필알콜은 분석순이며 요드화메틸암모늄(CH₃NH₃I)은 자체로 합성한것을 리용하였다. 격리층제조에는 산화지르코늄(ZrO₂)을, 대극제조에는 탄소를 리용하였다.

빛전지전도기판으로는 불소도포산화석투명전도성유리(FTO, 《TEC-15》, 투과율 80%, 두께 3mm)를 리용하였다. 나노결정성TiO₂층, ZrO₂층, 탄소층은 채인쇄기를 리용하여 전도성유리위에 채인쇄하여 형성시켰다.

치밀층의 결정형태와 표면형태는 X선회절분석기(《SmartLab》)와 주사식전자현미경(《JS-6610A》)으로 측정하였다. 빛전지성능은 수자식회로시험기(《UT51》)로 측정하였다. 광원으로는 할로겐등(500W)을 리용하였으며 비침도는 조도계(《JIHOKCMETP IO116》)로 측정하였다.

연구방법 전도성유리를 2cm×4cm의 크기로 자르고 레이자부식법으로 음극과 양극을 분리시킨 다음 증류수, 에타놀로 초음파세척하였다. 나노결정성TiO₂층과 격리층은 TiO₂과 ZrO₂파스타를 채인쇄법으로 입히고 450℃에서 30min동안 소결하여 제조하였다. 탄소층은 탄소파스타를 채인쇄법으로 입히고 400℃에서 30min동안 소결하여 형성시켰다. 빛증감제의 침적에는 2단계연속침적법[7]을 리용하였다.

TiCl₄을 리용한 치밀층제조방법은 다음과 같다.

0.1~0.5mol/L의 TiCl₄수용액을 만들고 마스크화한 전도성유리를 TiCl₄수용액으로 처리한 후 500℃에서 30min동안 소결하여 치밀층을 제조하였다.

결과 및 논의

페로브스카이트형빛전지에서 치밀층이 구멍차단기능과 FTO에 축적된 전자와 러기상태에 있는 빛증감제 구멍사이의 재결합방지기능을 효과적으로 수행하자면 립자크기가 작고 피복도가 높으며 일정한 두께가 보장되어야 한다.[8]

$TiCl_4$ 의 물작용분해과정에 형성되는 TiO_2 나노립자의 크기와 응집과정을 조절하자면 $TiCl_4$ 수용액의 농도는 물론 용액의 온도와 물작용분해시간을 잘 조절하여야 한다.[4, 5] 온도가 너무 낮으면 물작용분해가 일어나지 않거나 오랜 시간이 요구되며 온도가 너무 높으면 물작용분해가 너무 빨리 일어나 응집덩어리가 생기면서 균일한 막이 얻어지지 않는다. 또한 물작용분해시간을 적당히 조절하는것도 립자의 크기를 조절하는데서 중요한 문제로 된다.

우리는 먼저 $TiCl_4$ 의 물작용분해를 리용한 치밀층제조에 미치는 온도의 영향을 보았다. $TiCl_4$ 수용액의 농도와 물작용분해시간을 일정하게 고정시키고 각이한 온도조건에서 물작용분해시켜 제조한 치밀층을 가지고 페로브스카이트형빛전지를 제작하여 빛전지의 효율(η)을 검토하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 $70^\circ C$ 에서 물작용분해시켜 제조한 치밀층을 가지고 제작한 빛전지의 효율이 8.1%로서 가장 높았다. 온도가 $30\sim 40^\circ C$ 정도로 낮을 때에는 물작용분해가 일어나지 않아 치밀층이 형성되지 않았으며 $70^\circ C$ 이상에서는 물작용분해속도가 너무 빨라 균일한 막이 형성되지 않았다고 볼수 있다. 그러므로 우리는 $TiCl_4$ 의 물작용분해에 의한 치밀층제조에 적합한 온도를 $70^\circ C$ 로 정하였다.

다음으로 우리는 치밀층제조에 미치는 시간의 영향을 보았다. $TiCl_4$ 수용액의 농도를 일정하게 고정시키고 $70^\circ C$ 에서 각이한 시간동안 처리하여 제조한 치밀층을 가지고 빛전지를 제작하여 빛전지의 효율을 검토하였다.(그림 2)

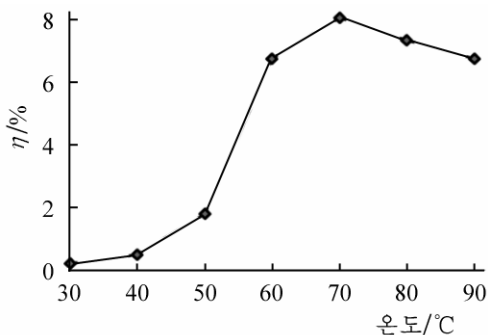


그림 1. 빛전지효율에 미치는 치밀층제조 온도의 영향

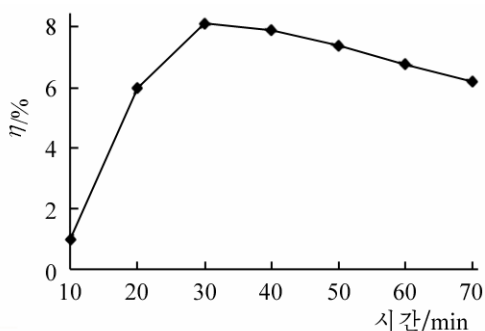


그림 2. 빛전지효율에 미치는 $TiCl_4$ 물작용 분해시간의 영향

그림 2에서 보는바와 같이 $TiCl_4$ 의 물작용분해시간이 30min일 때 빛전지의 효율이 8.12%로서 제일 높았다. 물작용분해시간이 10min정도로 짧을 때에는 빛전지의 효율이 매우 낮았는데 이것은 치밀층이 형성되지 않았거나 FTO결면을 완전히 덮지 못하여 재결합이 강화되기때문이며 30min이상일 때 효율이 낮은것은 치밀층이 너무 두꺼워져 직렬저항이 감소하기때문이다.[5] 그러므로 우리는 $TiCl_4$ 의 물작용분해에 의한 치밀층제조에 적당한 시간을 30min으로 정하였다.

다음으로 우리는 TiCl₄수용액의 농도가 치밀층제조에 미치는 영향을 보았다. 물작용분해온도와 시간을 각각 70°C, 30min으로 설정하고 TiCl₄수용액의 농도를 0.1~0.5mol/L의 범위에서 변화시키면서 제조한 치밀층을 리용하여 만든 페로브스카이트형빛전지의 빛전기화학적특성은 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 치밀층이 없는 경우에는 열린회로전압 0.018V, 닫긴회로전류 0.24mA/cm², 충만인자 0.15, 효율 0.02%였다. 이것은 페로브스카이트형빛전지에서 치밀층이 없으면 FTO겔면에서 재결합이 활발해져 빛전류, 빛전압, 충만인자가 매우 낮아지기때문이며 치밀층이 전기구조에서 필수적인 역할을 한다[8]는것을 보여준다.

표. TiCl₄수용액의 농도에 따르는 빛전지의 빛전기화학적특성

TiCl ₄ 수용액의 농도/(mol·L ⁻¹)	열린회로 전압/V	닫긴회로전류 /(mA·cm ⁻²)	충만인자 (ff)	효율 /%
대조	0.018	0.24	0.15	0.02
0.1	0.261	2.03	0.34	0.20
0.2	0.514	4.63	0.57	1.35
0.3	0.821	11.65	0.63	6.02
0.4	0.966	14.20	0.61	8.36
0.5	0.901	13.52	0.60	7.31

TiCl₄수용액의 농도가 짙어짐에 따라 빛전지의 빛전기화학적특성량들이 증가하는 경향이 나타났다. 열린회로전압, 닫긴회로전류는 TiCl₄수용액의 농도가 0.4mol/L일 때 0.966V, 14.20mA/cm²로서 제일 높고 그 이상의 농도에서는 약간 감소하였다. 충만인자는 0.3mol/L의 농도에서 0.63으로서 제일 높고 그 이상에서는 약간 감소하였다. 효율은 0.4mol/L의 농도에서 8.36%로서 제일 높았다.

TiCl₄수용액의 농도가 짙어짐에 따라 열린회로전압, 닫긴회로전류, 충만인자가 증가하는것은 치밀층의 두께가 증가함에 따라 FTO겔면에서 재결합량이 감소하기때문이며 0.4mol/L 이상에서 열린회로전압과 닫긴회로전류가 감소하는것은 치밀층을 형성하는 TiO₂나노립자들사이의 내부전도성과 페로브스카이트에 의한 TiO₂겔면의 피복도가 감소하기때문이다. 또한 0.3mol/L이상에서 충만인자가 감소하는것은 TiO₂나노립자들사이의 내부전도성이 떨어져 빛전지의 직렬저항이 증가하기때문이다.[7]

TiCl₄수용액의 농도가 0.4mol/L이고 물작용분해온도와 시간이 각각 70°C, 30min일 때 제조한 TiO₂치밀층의 X선회절스펙트르를 그림 3에 보여주었다.

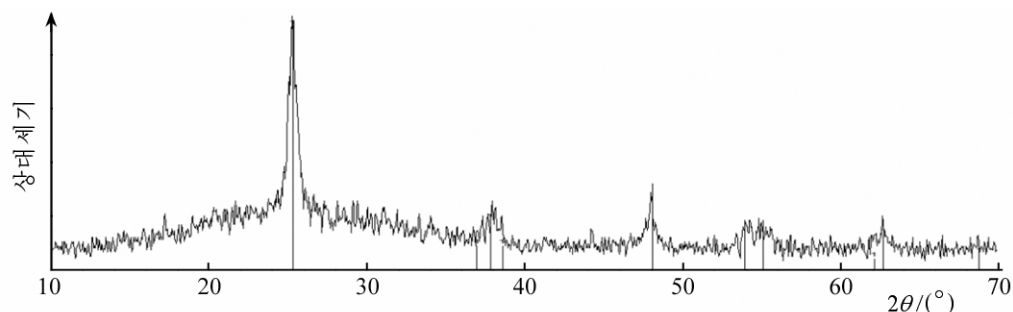


그림 3. TiO₂치밀층의 X선회절스펙트르

그림 3에서 보는바와 같이 회절각(2θ) 25.3, 37.9, 48.4°에서 흡수봉우리가 나타났는데 이것은 선행연구자료[3]와 잘 일치하며 이것은 TiCl₄의 물작용분해에 의하여 형성된 TiO₂치밀층이 아나타즈형이라는것을 보여준다.

TiCl₄수용액의 농도가 0.4mol/L일 때 TiO₂치밀층우에 입혀진 페로브스카이트층의 SEM 사진을 그림 4에 보여주었다.

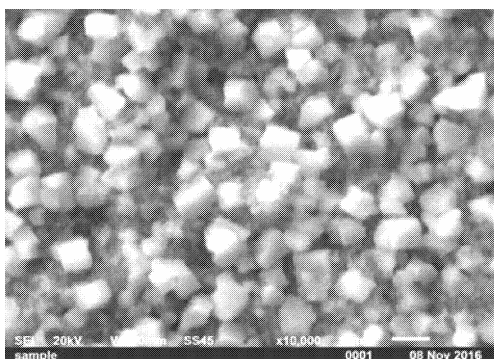


그림 4. FTO/치밀층/페로브스카이트의 SEM사진

그림 4에서 보는바와 같이 TiO_2 치밀층우에 립 방체모양의 페로브스카이트가 정확히 입혀졌다.

맺는말

TiCl_4 의 물작용분해에 의하여 균일한 TiO_2 치밀층이 얻어지는 최적조건은 온도 70°C , 시간 30min이다. TiCl_4 수용액의 농도가 0.4mol/L일 때 열린회로전압 0.966V, 닫긴회로전류 $14.20\text{mA}/\text{cm}^2$, 충만인자 0.61, 효율 8.36%로서 빛전지의 성능이 최대로 된다. TiCl_4 의 물작용분해방법에 의하여 제작한 TiO_2 치밀층은 아나타즈형의 TiO_2 나노립자들로 구성되어있다.

참고문헌

- [1] M. Gratzel et al.; Nature, **353**, 737, 1991.
- [2] Bin Peng et al.; Coord. Chem. Rev., **248**, 1479, 2004.
- [3] Jifu Shi et al.; Sol. State Sci., **11**, 433, 2009.
- [4] H. W. Seo et al.; Solar Energy Mat., **95**, 340, 2011.
- [5] H. S. Choi et al.; Current Appl. Phys., **12**, 737, 2012.
- [6] C. S. Kovash et al.; Electro. Acta, **67**, 18, 2012.
- [7] Aswani Yella et al.; Nano Lett., **14**, 2591, 2014.
- [8] E. J. Juarez-Perez et al.; J. Phys. Chem. Lett., **5**, 680, 2014.
- [9] Dandan Song et al.; J. Mater. Chem., A **4**, 6091, 2016.
- [10] Y. C. Kim et al.; Adv. Energy Mater., **6**, 1502104, 2016.

주체106(2017)년 2월 5일 원고접수

Fabrication of Compact Layer for Perovskite Solar Cells by the TiCl_4 Hydrolysis and Its Characteristics

Kim Pyol, Ko Song Guk, Sonu Kyong Su and Ri Kwang Ho

The optimum conditions for uniformed TiO_2 compact layer is 70°C , 30 min. In case that the concentration of TiCl_4 aqueous solution is 0.4 mol/L, solar cell exhibited the highest characteristics as an open circuit voltage of 0.966V, short circuit current of $14.20\text{mA}/\text{cm}^2$, fill factor of 0.61, and efficiency of 8.36%. TiO_2 compact layer prepared by the hydrolysis of TiCl_4 aqueous solution is composed of anatase-type TiO_2 nanoparticles.

Key words: compact layer, TiCl_4 , perovskite solar cell