

TiCl₄을 리용한 나노 2 산화티탄파스타의 제조방법

서학선, 류권일, 리진혁

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《지금 있는 발전소들에서 전력생산을 최대한으로 늘이기 위한 대책을 세우는것과 함께 긴장한 전력문제를 근본적으로 풀기 위한 전망계획을 바로세우고 그 실현을 위한 투쟁에 힘을 쏟으며 수력자원을 위주로 하면서 풍력, 지열, 태양열을 비롯한 자연에너지를 리용하여 전력을 더 많이 생산하도록 하여야 합니다.》

세계적으로 널리 연구되고있는 페로브스카이트형태양빛전지[3]는 현재 효율이 23.7%로서 결정성반도체태양빛전지와 거의 유사하다.

페로브스카이트형태양빛전지는 전도성유리기판에 치밀층을 형성하고 그위에 메조다공성 2산화티탄, ZrO₂층, 탄소대극을 피복하고 CH₃NH₃PbI₃[1]용액에 잠그어 페로브스카이트결정을 형성하는 방법으로 제조한다.

전지에 리용되는 메조다공성 2산화티탄은 전구체로서 티탄이소프로폭시드나 티탄부톡시드와 같은 티탄알콕시드를 리용하는것이 일반적이다.

우리는 전구체로서 TiCl₄을 리용하여 나노 2 산화티탄파스타를 제조하고 그것을 페로브스카이트형태양빛전지에 리용하기 위한 연구를 하였다.

재료와 방법

나노TiO₂결정을 만드는데 리용한 4염화티탄(TiCl₄), 빙초산, 질산, 이소프로필알콜(IPA), *n*-부틸알콜, 에틸알콜은 분석순이다.

파스타제조에 리용한 에틸설퍼산, 테르피네올, 아세틸아세톤도 분석순이다.

페로브스카이트합성에 리용한 요드화메틸암모니움(CH₃NH₃I)은 자체로 합성한것이며 요드화연(PbI₂), 염화연(PbCl₂), 초산코발트(Co(CH₃COO)₂), 디메틸포름아미드(DMF)는 분석순을 리용하였다.

격리층제조에 리용한 산화지르코늄(ZrO₂), 대극으로 리용한 탄소는 구입한것을 리용하였다.

빛전지제작에 투명전도성유리(FTO, 15Ω/cm², T>85%, 《Fluka》)를 리용하였다.

파스타제조와 빛전지제작에 실험설비로 열자석교반기(《JK-MSH-PRO》), 탁상원심분리기(《TDL80-2B》), 회전증발기(《YRE-2000E》), 행성식볼밀기(《QM-3SP4》), 초음파세척기(《KQ-300TDE》), 회전도포기(《KW-4A》), 분체식고온가열판(《SF9225AT》)을 리용하였으며 수열처리용가압반응기로는 티탄고압반응기를 리용하였다.

나노결정성TiO₂층, ZrO₂격리층, 탄소층은 수동채인쇄기를 리용하여 전도성유리위에 채인쇄하여 형성하였다.

인쇄한 층들의 소결은 자동온도조종티탄판가열기로 진행하였다.

전지의 빛-전기변환효율(η)은 할로겐등(150W)과 전기화학분석장치(《604E》)를 결합시켜 AM1.5조건에서 측정하였다.

나노TiO₂립자의 결정성은 X선회절분석기(《Rigaku MINIFLEX》)를 리용하여 결정하였으며 나노TiO₂립자의 크기는 주사전자현미경(《JSM-6610A》)을 리용하여 측정하였다.

전지의 *I-V*특성과 임피던스특성은 전기화학분석장치(《604E》)를 리용하여 조사하였다. 리용된 마스크면적은 0.15cm²이다.

나노TiO₂파스타는 4가지 방법으로 제조하였다.

방법 1은 이소프로필알콜을 용매로 하여 TiCl₄으로부터 TiO₂파스타를 제조하는 방법이다.

이소프로필알콜 20mL에 TiCl₄ 3mL를 얼음욕에서 교반하면서 천천히 적하한다. 적하 후 상온에서 6h동안 방치한다. 다음 증류수 20mL에 초산 2mL를 혼합하고 얼음욕에서 교반하면서 우의 용액을 천천히 적하하고 50℃의 수욕조에서 1h정도 교반한다. 용액의 색이 연한 우유빛으로 되면 수열처리용가압반응기에 넣고 230℃에서 12h동안 수열처리를 진행한다. 다음 상청액을 버리고 증류수로 pH가 7.0이 되도록 세척한 다음 4 000r/min에서 20min 동안 1회 원심분리한다. 세척한 후 다시 에틸알콜로 세척하고 4 000r/min에서 20min동안씩 3회 원심분리하여 흰 침전물을 얻는다.

제조한 나노TiO₂립자 3.3g, 히드록시에틸설포 0.82g, 에틸알콜 16.5mL, 테르피네올 8.25mL를 혼합하고 행성식불밀기에서 일정한 속도(350r/min)로 10h동안 처리한다. 다음 회전증발기(온도 65℃, 회전수 110r/min)에서 30min정도 회전증발시켜 에틸알콜을 제거하여 TiO₂파스타를 제조한다.

방법 2는 *n*-부틸알콜을 용매로 하여 TiCl₄으로부터 TiO₂파스타를 제조하는 방법이다.

n-부틸알콜 20mL에 TiCl₄ 3mL를 얼음욕에서 교반하면서 천천히 적하한다. 적하 후 상온에서 5h정도 더 교반하고 14h동안 방치한다. 다음 증류수 20mL에 초산 2mL를 혼합하고 그것을 얼음욕에서 교반하면서 우의 용액을 천천히 적하한다. 상온에서 4h동안 더 교반하고 40℃ 수욕조에서 1h, 50℃에서 1h 교반한다. 용액의 색이 연한 우유빛으로 되면 수열처리용가압반응기에 넣고 230℃에서 12h동안 수열처리를 진행한다. 우와 같은 방법으로 세척을 진행하여 나노TiO₂의 흰 침전물을 얻는다.

제조한 나노TiO₂립자 3.5g, 히드록시에틸설포 0.87g, 에틸알콜 17.5mL, 테르피네올 8.75mL를 혼합하고 행성식불밀기에서 일정한 속도(350r/min)로 10h동안 처리한다. 다음 회전증발기(온도 65℃, 회전수 110r/min)에서 30min정도 회전증발시켜 에틸알콜을 제거하여 TiO₂파스타를 제조한다.

방법 3은 에틸알콜을 용매로 하여 TiCl₄으로부터 TiO₂파스타를 제조하는 한가지 방법이다.

자석교반기의 얼음욕에서 에틸알콜 10mL, 증류수 20mL, 빙초산 3mL를 차례로 혼합하고 10min정도 교반하면서 온도가 내려가게 한다. 다음 TiCl₄ 3mL를 우의 용액에 천천히 적하하고 1h정도 더 교반한다. 40℃ 수욕조에서 3h, 50℃에서 30min 방치후 70℃까지 올리면서 20min정도 저속교반을 진행한다. 용액의 색이 연한 우유빛을 띠면 60℃로 온도를 낮추고 증류수 20mL를 더 첨가하여 1h동안 강하게 교반(1 200r/min)한다. 다음 60℃에서 90min정도 교반하여 물기가 거의 증발한 흰색의 진한 용액 10mL를 얻는다. 여기에 증류수 50mL를 더 첨가하고 30min정도 교반한 다음 수열처리용가압반응기를 리용하여 230℃에서 12h동안 수열처리를 진행한다.

우와 같은 세척공정을 거쳐 흰 침전물을 얻는다.

제조한 나노TiO₂립자 1.08g, 히드록시에틸설포 0.25g, 에틸알콜 5.4mL, 테르피네올

2.7mL를 혼합하고 행성식불밀기에서 일정한 속도(350r/min)로 10h동안 처리한다. 다음 회전증발기(온도 65℃, 회전수 110r/min)에서 30min정도 회전증발시켜 에틸알콜을 제거하여 TiO_2 파스타를 제조한다.

방법 4는 에틸알콜을 용매로 하여 TiCl_4 로부터 TiO_2 파스타를 제조하는 다른 한가지 방법이다.

에틸알콜 20mL에 TiCl_4 3mL를 얼음욕에서 교반하면서 천천히 적하한다. 적하후 얼음욕에서 3h동안 더 교반하여 연한 푸른색의 졸을 얻는다. 상온에 18h정도 방치하고 증류수 20mL에 빙초산 2mL를 혼합한 용액에 위의 용액을 얼음욕에서 교반하면서 천천히 적하한다. 40℃에서 1h, 50℃에서 1h 교반하고 질산 세방울을 첨가한 다음 2h 더 교반하고 230℃에서 12h동안 수열처리를 진행한다. 수열처리한 흰 침전물을 원심분리기(4 000r/min)에서 3회 탈이온수와 에틸알콜로 세척한다.

제조한 나노 TiO_2 립자 2.12g, 히드록실에틸셀유소 0.53g, 에틸알콜 10.6mL, 테르피네올 5.4mL를 혼합하여 행성식불밀기(350r/min)에서 10h동안 처리한다. 다음 회전증발기에서 30min 정도 회전증발시켜 에틸알콜을 제거하여 TiO_2 파스타를 제조한다.

결과 및 논의

1) 나노결정성 TiO_2 립자의 합성조건

페로브스카이트형태양빛전지에 리용되는 나노결정성 TiO_2 립자를 제조하기 위한 방법에는 지금까지 이소프로폭시드를 전구체로 하는 여러가지 방법[4, 5]들이 제기되었다. 이와 같은 전구체를 리용하는 경우 예추석형의 나노 TiO_2 이 생기는것이 일반적이다. 그러나 금홍석형의 나노 TiO_2 을 리용한 전지의 성능도 예추석형을 리용한것과 유사하다는 자료[6]도 제기되고있다. 우리는 선행방법들[4, 5]을 조사한데 기초하여 TiCl_4 을 전구체로 하여 나노 TiO_2 립자를 합성하기 위한 연구를 하였다. 대표적인 4가지 방법으로 나노 TiO_2 립자를 합성하고 합성된 나노 TiO_2 립자들의 결정성과 크기를 X선회절법으로 또는 주사전자현미경을 리용하여 분석하고 결정하였다.

방법 1에 따라 제조한 나노 TiO_2 립자의 X선회절스펙트르는 그림 1과 같다

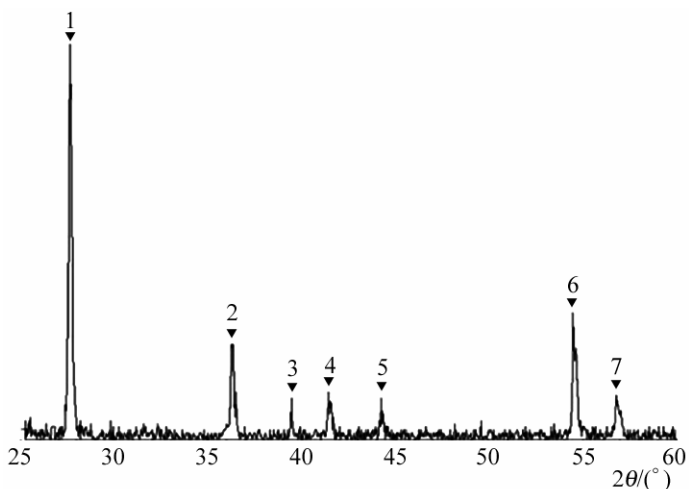


그림 1. 방법 1에 따라 제조한 나노 TiO_2 립자의 X선회절스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 2θ 가 27.67, 36.28, 39.44, 41.52, 44.28, 54.60, 56.92°인 위치에서 흡수봉우리가 나타났다. 이것은 선행연구자료[2]에서 보여준 결정성금홍석TiO₂의 전형적인 봉우리와 유사하였다. 일반적으로 XRD상에서 봉우리의 세기가 높으면 립자의 크기가 크며 세기가 낮을수록 립자의 크기는 작다.

방법 2에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르는 그림 2와 같다.

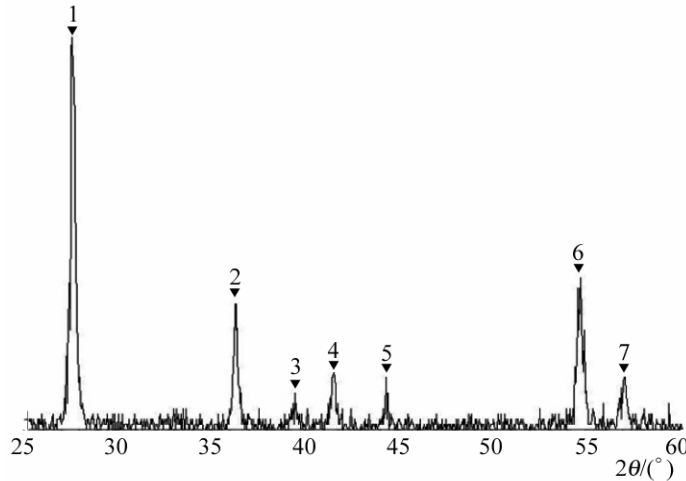


그림 2. 방법 2에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르

그림 2에서 보는바와 같이 2θ 가 27.64, 36.36, 39.44, 41.44, 44.24, 54.48, 56.76°인 위치에서 흡수봉우리가 나타났는데 이것은 금홍석봉우리에 해당된다. 이로부터 합성된 나노TiO₂립자가 결정성금홍석이며 봉우리의 세기가 방법 1에 따라 제조한 립자보다 낮은것으로 보아 립자의 크기가 작다는것을 알수 있다.

방법 3에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르는 그림 3과 같다.

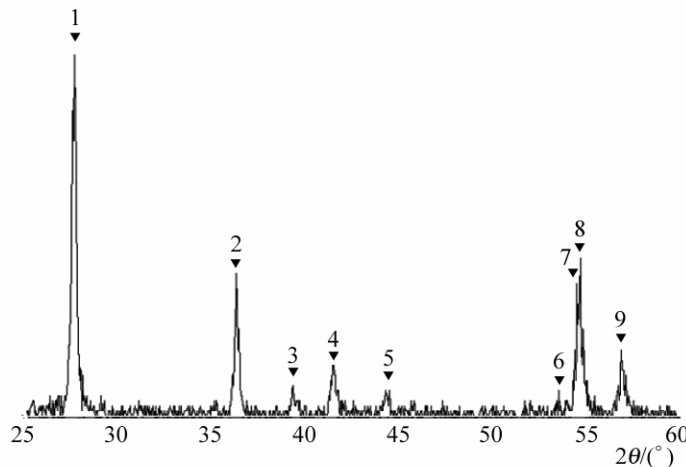


그림 3. 방법 3에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르

그림 3에서 보는바와 같이 2θ 가 27.72, 36.36, 39.36, 41.48, 44.48, 53.52, 54.48, 54.64, 56.84°인 위치에서 흡수봉우리가 나타났는데 이것은 전형적인 금홍석TiO₂의 봉우리에 해당된다.

방법 4에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르는 그림 4와 같다.

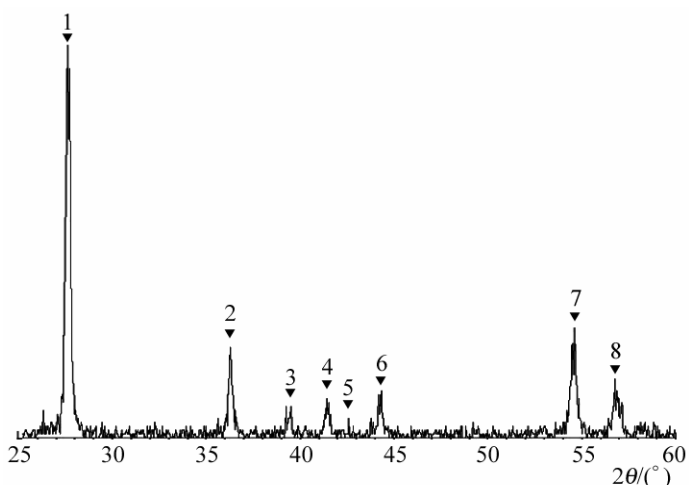


그림 4. 방법 4에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트럼

그림 4에서 보는바와 같이 2θ 가 27.64, 36.28, 39.52, 41.52, 42.60, 44.32, 54.60, 56.76°인 위치에서 흡수봉우리가 나타났는데 이로부터 나노TiO₂립자가 결정성금홍석이라는것을 알수 있다.

각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자를 리용하여 나노TiO₂막을 전도성유리우에 피복하고 450°C에서 소결한 다음 SEM상을 분석하였다. 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자의 SEM사진은 그림 5와 같다.

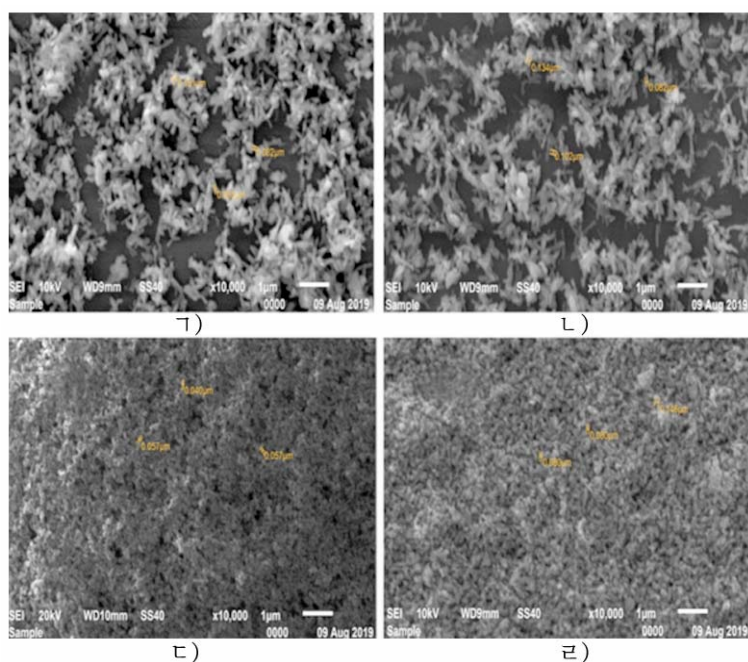


그림 5. 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자의 SEM사진

㉠) - ㉤)는 방법 1-4에 따라 제조한 경우

그림 5에서 보는바와 같이 방법 1에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 형태는 방추형이고 크기는 63~161nm, 방법 2에 따라 제조한 립자의 형태는 방추형이고 크기는 82~134nm, 방법 3에 따라 제조한 립자의 형태는 구형이고 크기는 40~57nm, 방법 4에 따라 제조한 립

자의 형태는 구형이고 크기는 80~146nm 정도이다. X선회절스펙트럼분석자료와 비교해볼 때 제조방법에 따라 립도크기와 형태가 명백하게 차이나는다.

2) 나노TiO₂막의 빛전기적특성

각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자를 리용하여 제작한 페로브스카이트형태양빛전지의 전류세기-전압곡선은 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 각이한 방법으로 제조한 빛전지들의 열린회로전압은 0.74~0.83V로서 약간 낮았다. 그러나 닫긴회로전류세기는 각이하게 변화되었는데 방법 4에 따라 제조한 빛전지의 닫긴회로전류세기는 훨씬 높아졌다. 이것은 방법 4에 따라 제조한 TiO₂파스타의 특성이 좋다는것을 보여준다.

각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂막으로 만든 빛전지의 빛전기적특성들은 표와 같다.

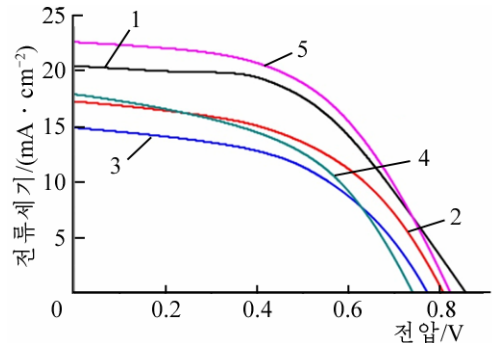


그림 6. 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자를 리용하여 제작한 페로브스카이트형태양빛전지의 전류세기-전압곡선
1은 대조, 2-5는 방법 1-4에 따라 제조한 경우

표. 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂막으로 만든 빛전지의 빛전기적특성

제조방법	닫긴회로전류세기 (mA · cm ⁻²)	열린회로전압 /V	충만인자	효율/%
대조(티타늄이소프로폭시드)	22.98±2.6	0.86±0.03	0.489±0.009	9.64
방법 1	19.36±2.1	0.81±0.02	0.488±0.009	7.62
방법 2	17.93±2.7	0.78±0.03	0.495±0.016	6.94
방법 3	18.37±1.9	0.74±0.07	0.476±0.008	6.49
방법 4	24.53±0.8	0.83±0.01	0.527±0.014	10.72

표에서 보는바와 같이 방법 4에 따라 제조한 나노TiO₂막으로 만든 빛전지의 빛전기적특성이 제일 좋았다.

각이한 방법으로 제조한 TiO₂파스타를 리용하여 제작한 페로브스카이트형태양빛전지의 전하전달특성을 구체적으로 보기 위하여 전기화학적임피던스측정을 진행하였다.

제작한 페로브스카이트형태양빛전지들의 나이퀴스트선도는 그림 7과 같다.

저주파구역에서 나타나는 첫번째 반원은 페로브스카이트/탄소계면사이의 저항을 나타내며 고주파구역에서 나타나는 두번째 반원은 TiO₂/페로브스카이트계면사이의 저항을 나타낸다.

그림 7에서 보는바와 같이 방법 4에 따라 제조한 TiO₂파스타를 리용하여 제작한 태양빛전지의 TiO₂/페로브스카이트계면사이의 전하재결합저항이 가장 높았다.

제작한 페로브스카이트형태양빛전지들의 보데선도는 그림 8과 같다.

그림 8에서 보는바와 같이 방법 4에 따라 제조한 TiO₂파스타를 리용하여 제작한 빛전지의 전자재결합수명이 제일 길다.

위의 결과에서 보는바와 같이 방법 4에 따라 제조한 나노TiO₂립자로 만든 빛전지에서 빛-전기변환효율이 제일 높았다. 이것은 방법 4에 따라 제조한 나노TiO₂립자를 리용할 때 페로브스카이트형태양빛전지에서 이소프로폭시드를 전구체로 하여 제조한 나노TiO₂립자를 리용할 때와 같이 빛-전기변환효율을 높일수 있다는것을 보여준다.

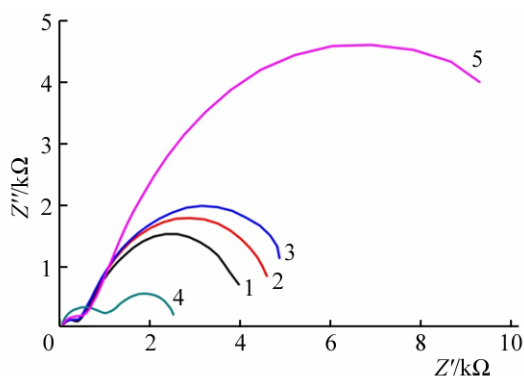


그림 7. 제작한 페로브스카이트형 태양빛 전지들의 나이퀴스트선도
1은 대조, 2-5는 방법 1-4에 따라 제조한 경우

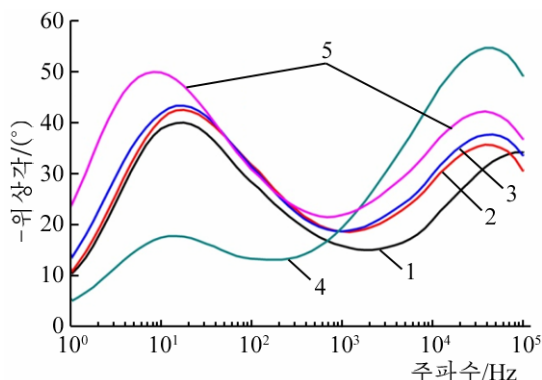


그림 8. 제작한 페로브스카이트형 태양빛 전지들의 보데선도
1은 대조, 2-5는 방법 1-4에 따라 제조한 경우

맺 는 말

나노TiO₂립자를 제조하는 방법에 따라 립자의 크기가 각이하였으며 페로브스카이트형 태양빛전지의 빛전기적특성도 각이하였다.

방법 4에 따라 나노TiO₂립자를 제조할 때 닫긴회로전류세기는 24.53mA/cm², 열린회로 전압은 0.83V, 충만인자는 0.527, 빛-전기변환효율은 10.72%로서 제일 좋았다.

참 고 문 헌

- [1] Endre Horvath et al.; Chem. Mater., 19, 927, 2007.
- [2] Huanping Zhou et al.; Science, 345, 542, 2014.
- [3] Guangda Niu et al.; J. Materials Chemistry, A 3, 8970, 2015.
- [4] M. Gratzel et al.; J. Sol-Gel Sci. & Tech., 22, 7, 2001.
- [5] S. Nakade et al.; J. Phys. Chem., B 106, 10004, 2002.
- [6] Norman S. Allen et al.; Polymer Degradation and Stability, 150, 31, 2018.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

Preparation Method of Nano-Titanium Dioxide Paste Using TiCl₄

So Hak Son, Ryu Kwon Il and Ri Jin Hyok

The sizes of nanoparticles are different according to the preparation method.

The photovoltaic performances of the perovskite solar cells vary with using TiO₂ nanoparticles made by different preparation methods.

The photovoltaic performance of the perovskite solar cell which used TiO₂ nanoparticles made by method 4 is $J_{SC}=24.53\text{mA/cm}^2$, $V_{OC}=0.83\text{V}$, $FF=0.527$ and $\eta=10.72\%$, which has the best performance among the solar cells made by four methods.

Keywords: perovskite solar cell, anatase, rutile