

금홍석형성계모양TiO₂고차구조막의 제조와 색소증감형태양빛전지에서의 응용연구

리진혁, 류권일, 고성국, 김별, 선우경수

경애하는 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 넣으며 수력자원을 위주로 하면서 풍력, 지열, 태양열을 비롯한 자연에너지를 리용하여 전력을 더 많이 생산하도록 하여야 합니다.》

이산화티탄(TiO₂)의 고차구조를 리용하면 색소증감형태양빛전지의 빛산란효과를 높이고 색소흡착량을 늘이며 전자수송능력도 개선할수 있다. 이산화티탄고차구조의 각이한 형성방법들중에서 수열법이 가장 널리 리용되고있는 효과적인 방법중의 하나이다. 각이한 모양과 결정상, 마이크로 및 나노구조를 가진 이산화티탄막은 수열반응조건을 변화시키는 방법으로 제조되고있다.[1]

금홍석은 전도성이 비교적 낮기때문에 색소증감형태양빛전지에서 예추석보다 적게 연구되어왔다. 그러나 금홍석은 물리화학적안정성과 제조원가, 빛산란특성 등에서 예추석보다 우월하다.[2-4]

금속기관은 불투명하기때문에 전도성수지나 전도성유리를 리용한 색소증감형태양빛전지에서처럼 빛전극을 통하여 빛을 리용하지 못하고 상대극을 통하여 들어오는 빛만을 리용할수 있다. 뒤면으로 입사하는 빛은 색소증감된 빛전극에 도달하기 전에 상대극과 전해질층을 통과하여야 한다. 따라서 반사와 빛흡수로 인한 입사빛손실을 피할수 없게 되며 빛전지의 빛흡수효율을 감소시킨다. 때문에 이러한 결함을 극복하기 위한 연구를 하여 금속기관에 기초한 색소증감형태양빛전지의 잠재력이 충분히 발휘되도록 하여야 한다. 실제로 빛전지구조를 합리적으로 구성하고 높은 빛산란특성을 가진 빛전극재료와 투명한 상대극, 보임빛을 적게 흡수하는 전해질을 개발하여야 한다.[5]

우리는 성계모양고차구조를 가진 금홍석형TiO₂미크로구를 합성하고 그것을 산란층으로 리용한 티탄기관에 기초하여 제조된 색소증감형태양빛전지의 빛전기적특성을 검토하였다.

재료와 방법

1) 빛산란층의 형성과 막전극의 제조

(1) 빛산란층의 형성

강한 교반조건에서 1.0mL의 TiCl₄용액을 5.0mol/L의 HCl용액 30mL에 적하하고 10min 동안 교반한다. 얻어진 투명한 혼합용액을 50mL들이 수열반응기에 넣고 여기에 티탄기관(20mm×30mm)을 경사지게 놓는다. 150℃에서 2h동안 수열처리한 다음 증류수와 무수에틸알콜로 세번 세척하고 건조시킨 후 다시 500℃에서 2h동안 소결하여 티탄기관에 기초한 금홍석형TiO₂미크로구막(RMS막)을 얻는다. 제조한 막을 빛산란층으로 리용하였다.

(2) 막전극의 제조

① RMS막전극

RMS막을 1.0질량% TiCl₄용액에 넣고 70°C에서 30min동안 처리하고 다시 500°C에서 30min동안 소결한 후 식기 전에 색소 N719가 0.3mmol/L로 풀려있는 에틸알콜용액에 잠그어 12h동안 방치한다. 다음 무수에틸알콜로 세척하고 건조시켜 RMS막전극을 얻는다.

② RMS/bTPP3막전극

전통적인 칼도포법을 리용하여 RMS막우에 TPP3파스타를 입히고 방온도에서 건조시킨 후 500°C에서 30min동안 소결한다. 다음 1.0질량% TiCl₄용액에 옮기고 70°C에서 30min동안 처리하고 500°C에서 30min동안 소결한 후 색소 N719가 0.3mmol/L로 풀려있는 에틸알콜용액에 잠그어 12h동안 방치한다. 다음 무수에틸알콜로 세척하고 건조시켜 RMS/bTPP3막전극을 얻는다.

③ RMS/sTPP3/bTPP3막전극

먼저 에틸알콜로 10배 희석한 TPP3파스타를 RMS막우에 회전도포하고 방온도에서 건조시킨 후 다시 칼도포법을 리용하여 TPP3파스타를 입혔다. 다음 500°C에서 30min동안 소결하고 1.0질량% TiCl₄용액에 옮긴 후 70°C에서 30min동안 처리한다. 이것을 다시 500°C에서 30min동안 소결한 후 색소 N719가 0.3mmol/L로 풀려있는 에틸알콜용액에 잠그어 12h동안 방치한다. 다음 무수에틸알콜로 세척하고 건조시켜 RMS/sTPP3/bTPP3막전극을 얻는다.

④ TPP3막전극

TPP3파스타를 티탄기판우에 칼도포법을 리용하여 입히고 500°C에서 30min동안 소결한다. 다음 1.0%(w/w) TiCl₄수용액에 옮기고 70°C에서 30min동안 처리한다. 이것을 다시 500°C에서 30min동안 소결하고 색소 N719가 0.3mmol/L로 풀려있는 에틸알콜용액에 잠그어 12h동안 방치한다. 다음 무수에틸알콜로 세척하고 건조시켜 TPP3막전극을 얻는다.

2) 재료와 막전극의 특성분석

X선회절분석은 X선회절분석기 《Miniflex 600》($\lambda=0.154\ 18\text{nm}$)을 리용하여 진행하였다. 티탄기판우의 이산화티탄막의 형태는 전자현미경(《FESEM》)을 리용하여 관측하였다.

이산화티탄막의 두께는 막두께측정장치(《TalyFormvS4C-3D》)를 리용하여 측정하였다. 이산화티탄막의 색소흡착량을 측정하기 위하여 색소증감된 전극을 방온도에서 0.1mol/L NaOH 용액에 잠그어 N719색소를 탈착시켰다. 얻어진 색소용액의 흡광도를 자외가시선분광광도계(《UV-3600》)를 리용하여 측정하였다. 색소흡착량을 N719색소의 515nm에서의 몰흡광계수[5]를 리용하여 계산하였다.

자외가시선산란반사스펙트르(DRS)는 자외가시선스펙트르분석장치(《Shimadzu UV-3600》)를 리용하여 측정하였다. 대조표준물질로 BaSO₄를 리용하였다.

3) 빛전지의 조립 및 빛전기적특성검토

빛전지는 선행방법[5]에 따라 조립하였다.

제조된 빛전지를 300W의 모의등(AM1.5G)을 리용하여 100mW/cm²의 빛세기에서 측정하였다. 빛전류-전압(J - V)특성과 전기화학적완전저항특성, 개방전압감쇠(OCVD)특성은 전기화학측정장치(《CHI618》)를 리용하여 측정하였다. 제조된 빛전지의 전기화학적완전저항스펙트르(EIS)는 개방전압을 설정전압으로 하고 0.05-10⁵Hz의 주파수범위에서 측정하였다. OCVD곡선은 빛조임을 도중에 중단시킨 후에 개방전압의 변화가 없을 때까지 기록하여 얻었다.

결과 및 논의

1) RMS막전극의 구조와 스펙트르분석

티탄기판을 TiCl_4 용액에서 수열처리하여 얻은 RMS막의 X선회절곡선을 그림 1에 보여 주었다.

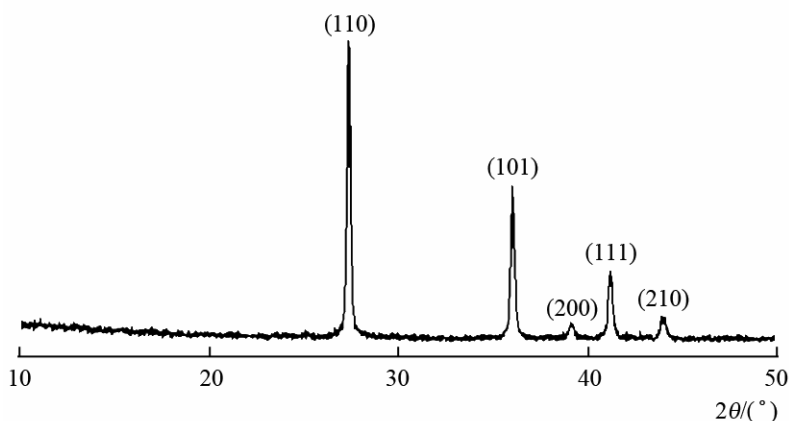


그림 1. RMS막의 X선회절곡선

그림 1에서 보는바와 같이 얻어진 RMS막의 $2\theta = 27.4, 36.1, 39.2, 41.2, 44.1^\circ$ 에서 회절봉우리가 나타났는데 이것은 금홍석형 TiO_2 의 (110), (101), (200), (111), (210)결정면에 해당하는 회절봉우리이다.[2] 이 X선회절곡선에서 금홍석형이 아닌 결정상은 나타나지 않았다.

RMS막의 FESEM사진은 그림 2와 같다.

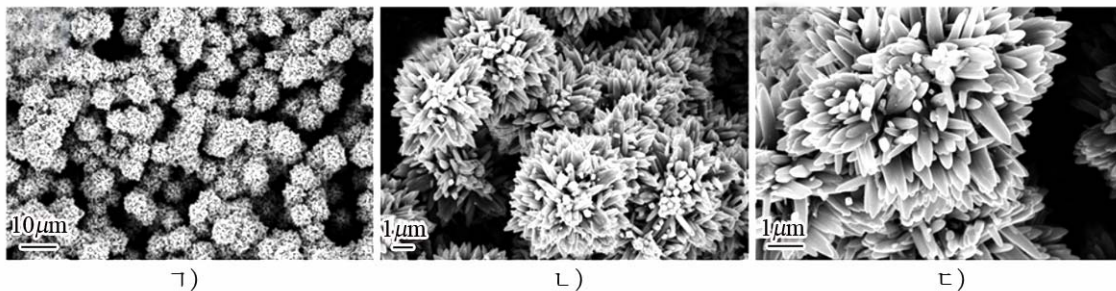


그림 2. RMS막의 FESEM사진

그림 2에서 보는바와 같이 RMS막은 평균직경이 $5 \sim 6 \mu\text{m}$ 인 성계모양고차구조미크로구로 이루어져있다. 또한 그림 2의 (b)에서 보는바와 같이 이 막의 성계모양미크로구는 모양이 비슷한 나노봉을 단위로 하여 이루어져있다. 그림 2의 (c)에서는 미크로구의 구조를 더 구체적으로 보여주는데 이 미크로구는 직경이 200nm 정도이고 길이가 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 인 나노봉으로 구성되어있다. 앞에서 서술한바와 같이 티탄기판을 TiCl_4 용액에서 수열처리하여 얻은 RMS막은 결정화도가 높은 금홍석형 TiO_2 이다. 이로부터 티탄기판위에 형성되는 RMS막의 성계모양고차구조미크로구는 금홍석형이라는것을 알수 있다. 이 미크로구의 성장에서 Cl^- 이 결정적인 역할을 하는데 그것은 금홍석형 TiO_2 의 극성면인 (110)결정면이 Cl^- 을 우선적으로 흡착하고 (110)결정면에서의 TiO_2 결정성장을 억제하며 (110)결정면을 따라 성장

하게 하기때문이다. 때문에 [110]방향에로의 TiO₂결정성장을 억제하고 [001]방향에로의 결정성장을 촉진하여 나노봉구조를 형성한다.

우에서 서술한바와 같이 티탄기판은 불투명하기때문에 티탄기판빛전지는 반대방향빛조임을 리용하여야 한다. 금홍석형TiO₂이 예추석형보다 더 좋은 산란특성을 가지고있고[6] RMS 마이크로구의 직경이 큰 등의 우점을 고려할 때 얻어진 RMS막이 빛산란재료로서 적합하다.

티탄기판에 기초한 RMS막의 자외가시선빛산란스펙트르(DRS)를 그림 3에 보여주었다.

그림 3에서 보는바와 같이 티탄기판에 기초한 RMS막은 가시선대역(400—800nm)에서 산란반사율이 티탄기판에 비해 현저히 높았다. 이것은 RMS 마이크로구가 직경이 크고 모양이 복잡한 성계모양 고차구조를 이루고있어 산란반사면적을 늘이고 빛산란효과를 높이기때문이다. 이 특성은 티탄기판 빛전극의 빛확산길이를 늘여 흡착된 색소의 빛흡수효율(LHE)을 높이는데 유리하다. 따라서 이 구조는 빛전지의 빛전기변환효율을 개선할수 있다.

제조한 티탄기판에 기초한 RMS/sTPP3막과 TPP3막의 전자현미경사진을 그림 4에 보여주었다. 여기서 RMS/sTPP3막은 에틸알콜로 10배 희석한 TPP3파스타를 RMS막위에 회전도포하여 얻은 막이고 TPP3막은 칼도포법을 리용하여 티탄기판위에 TPP3파스타를 입혀 얻은 막전극이다.

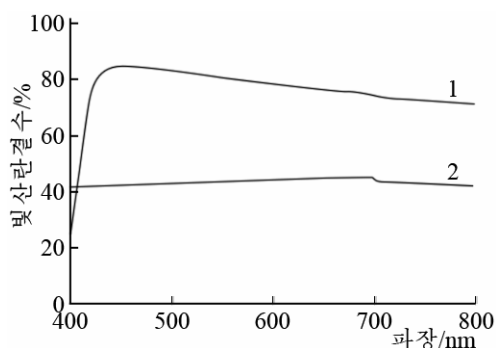


그림 3. 티탄기판에 기초한 RMS막의 자외가시선빛산란스펙트르(DRS)
1—RMS막, 2—Ti기판

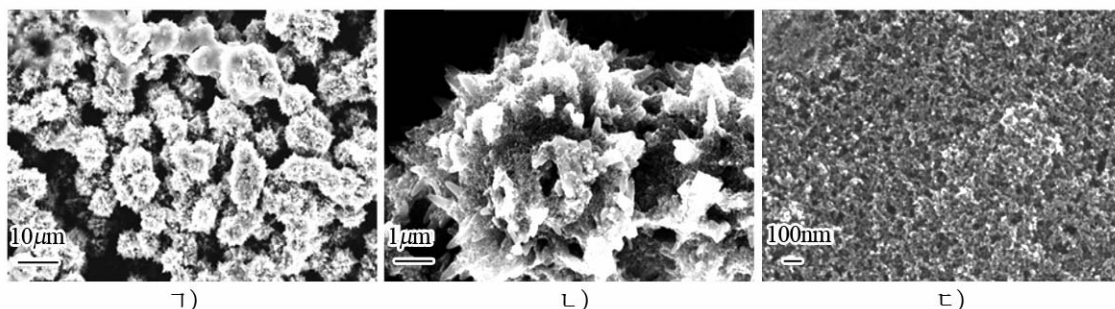


그림 4. 제조한 티탄기판에 기초한 RMS/sTPP3막(가, 나)과 TPP3막(다)의 전자현미경사진

그림 4의 가)와 나)에서 보여주는바와 같이 TPP3파스타의 예추석형TiO₂나노립자는 성계모양미크로구의 금홍석형나노봉사이에 균일하게 분포되어있다. 이러한 구조는 빛전극제조과정에서 TPP3나노립자막과 산란층사이의 접촉을 개선하는데 유리하다.

그림 4의 다)에 보여준 단일한 TPP3막은 예추석형TiO₂나노립자가 비교적 균일하게 분포되어있는 막이고 립자크기는 약 20nm정도이다.

2) 빛전지의 빛전기특성

티탄기판에 기초한 RMS막이 빛산란층으로 될수 있는가를 보기 위하여 네가지 구조를 가진 각이한 막전극(RMS, TPP3, RMS/bTPP3, RMS/sTPP3/bTPP3)을 리용한 색소증감형태양빛전지의 빛전기적특성을 검토하였다.

네가지 막을 리용한 빛전지들의 $J-V$ 곡선은 그림 5와 같다. 해당 빛전기적특성을 표 1에 보여주었다.

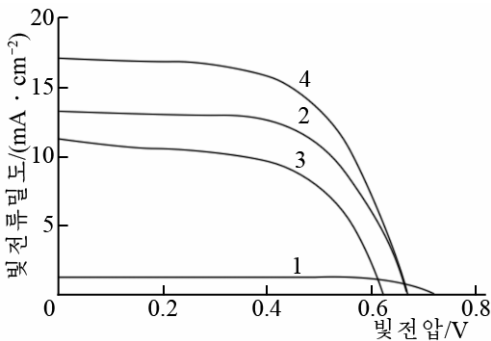


그림 5. 네가지 막을 리용한 빛전지들의 J - V 곡선

1—4는 각각 RMS, TPP3, RMS/bTPP3, RMS/sTPP3/bTPP3막인 경우;
100mW/cm²(AM 1.5G)의 빛조입조건에서 측정

표 1에서 보는바와 같이 티탄기판에 기초한 TPP3막을 리용한 빛전지(TPP3)의 효율은 5.97%였다. 이 전지의 단락전류밀도(J_{sc})는 14.23mA/cm², 개방전압(V_{oc})은 0.68V, 충만인자(FF)는 0.66이었다. 금홍석형미크로구막을 리용한 빛전지(RMS)의 효율은 0.73%(J_{sc} =1.34mA/cm², V_{oc} =0.72V, FF=0.75)밖에 되지 않았다. 칼도포법을 리용하여 직접 RMS막위에 TPP3파스타를 입힌 막전극을 리용한 빛전지(RMS/bTPP3)의 효율은 4.05%(J_{sc} =11.38mA/cm², V_{oc} =0.62V, FF=0.57)밖에 되지 않았다. 빛전지 TPP3의 효율(5.97%)과 비교할 때 빛전지 RMS/bTPP3은 효율이 개선되지 않았을뿐아니라 반대로 더 감소하였다.

우에서 서술한바와 같이 티탄기판에 기초한 금홍석형미크로구막의 표면은 거칠다. 이 고차구조

표 1. RMS, TPP3, RMS/bTPP3, RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지들의 빛전기적특성

막전극	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$	막두께/ μm	색소흡착량/ $(\times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$
RMS	1.34	0.72	0.75	0.73	49.7	0.37
TPP3	14.23	0.68	0.66	5.97	20.5	8.14
RMS/bTPP3	11.38	0.62	0.57	4.05	63.5	8.52
RMS/sTPP3/bTPP3	18.04	0.68	0.63	7.27	63.9	8.65

의 직경은 5~6 μm 로서 비교적 크고 미크로구를 이루고있는 나노봉사이의 공간도 큰것으로 하여 RMS막과 bTPP3나노립자사이의 접촉이 나빠지고 빛전극의 전하재결합중심이 증가되며 bTPP3막으로부터 티탄기판까지 전자수송이 잘 진행되지 않아 빛전류의 손실을 일으킨다. 때문에 여기서는 먼저 RMS막위에 희석된 TPP3파스타를 회전도포하여 얇은 sTPP3층을 형성하고 다시 TPP3파스타를 칼도포법으로 입혀 막전극을 제조하고 이 전극을 리용한 빛전지 RMS/sTPP3/bTPP3를 제조하였다. 이 전지의 효율은 7.27%(J_{sc} =18.04mA/cm², V_{oc} =0.68V, FF=0.63)에 달하였다. 빛전지 RMS/bTPP3에 비하여 빛전지 RMS/sTPP3/bTPP3의 빛전기적특성과라메터들이 전반적으로 개선되었다.

우의 분석결과는 티탄기판에 기초한 RMS막위에 희석한 TPP3파스타를 회전도포하면 RMS막의 빛산란특성이 더 잘 나타나게 할수 있으며 따라서 빛전지의 빛전기적특성을 개선할수 있다는것을 보여준다. 그 주요원인은 RMS막의 나노봉사이의 비교적 큰 공간이 나노립자들로 채워져 bTPP3층과 RMS층사이의 전기적접촉이 개선되고 막내부저항이 감소되어 bTPP3막에서 티탄기판으로의 전자주입을 촉진하는데 있다. 이것은 전지의 충만인자(FF)의 변화를 통하여 알수 있다.

일반적으로 충만인자는 전지내부저항과 암전류의 영향을 받는다. 내부저항과 암전류가 클수록 충만인자는 작아진다. 표 1에서 보는바와 같이 TPP3나노립자를 회전도포한 후 얻은 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 충만인자는 0.57에서 0.63으로 개선되었다. 이것은 RMS막위에 덮은 TPP3나노립자막이 전지내부저항과 전하재결합을 감소시키는 역할을 한다는것을 보여준다. 또한 TPP3막을 리용한 빛전지에 비해 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 FF가 작은것은 금홍석형TiO₂의 전도률이 예추석형보다 낮기때문이다.[6]

그림 6에 보여준 각이한 빛전지들의 암전류 특성곡선을 통하여 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 암전류가 TPP3막을 리용한 빛전지와 RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지보다 작다는것을 알 수 있다. 이것은 RMS막이 산란층으로만이 아니라 보호층으로도 리용되어 티탄기판과 전해질사이에서 생기는 암전류를 억제한다는것을 보여준다. RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지에서는 두층사이의 접촉이 좋지 못하여 TiO₂/색소/전해질계면에서의 전하재결합이 증가된다. 따라서 RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지의 암전류는 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 암전류보다 더 크다. 종합적으로 보면 제조한 티탄기판에 기초한 RMS막은 색소증감형태양빛전지의 빛산란층으로서 색소의 빛흡수 효율을 높여 빛전기특성을 개선하는데 유리하다. 여기서 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 효율은 7.27%로서 TPP3막을 리용한 빛전지보다 22%나 더 개선되었다.

표 1에 각이한 구조를 가진 빛전극들의 막두께와 색소흡착량도 함께 주었다. 표 1을 통하여 RMS, TPP3, RMS/bTPP3, RMS/sTPP3/bTPP3막의 두께는 각각 49.7, 20.5, 63.5, 63.9 μm 였고 색소흡착량은 각각 3.7×10^{-8} , 8.14×10^{-7} , 8.52×10^{-7} , $8.65 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ 였다. TPP3파스타의 예추석형나노립자의 립도가 작고 비표면적이 큰것으로 하여 색소흡착량은 RMS막전극보다 훨씬 많다. 때문에 RMS막은 색소흡착측면에서 뚜렷한 작용을 하지 못한다. 또한 RMS/bTPP3과 RMS/sTPP3/bTPP3막전극이 비슷한 막두께와 색소흡착량을 가지고있지만 대응하는 빛전지의 빛전기적특성파라미터들(J_{sc} , V_{oc} , FF)에서는 현저한 차이가 있다. 즉 이 두층사이에 회전도포된 얇은 TPP3막은 빛전지의 빛전기적특성을 개선하는데서 중요한 역할을 한다.

3) 빛전지의 전기화학저항특성

그림 7은 100mW/cm²(AM 1.5G)의 빛조임조건에서 얻은 빛전지의 나이퀴스트선도와 보데선도이며 표 2는 해당 빛전기화학적특성이다.

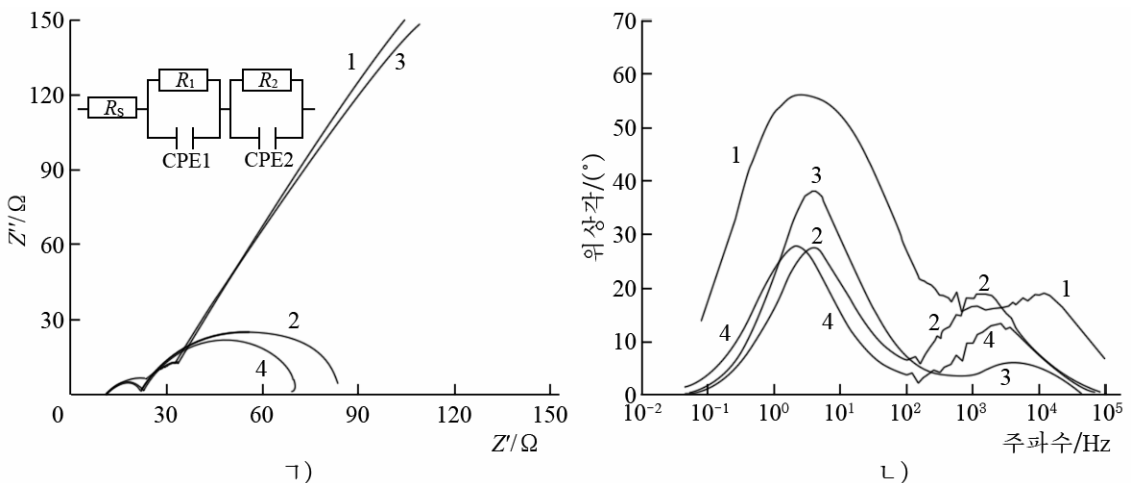


그림 7. 네가지 막을 리용한 빛전지의 나이퀴스트선도(Γ)와 보데선도(Δ)

1-4는 각각 RMS, TPP3, RMS/bTPP3, RMS/sTPP3/bTPP3막인 경우

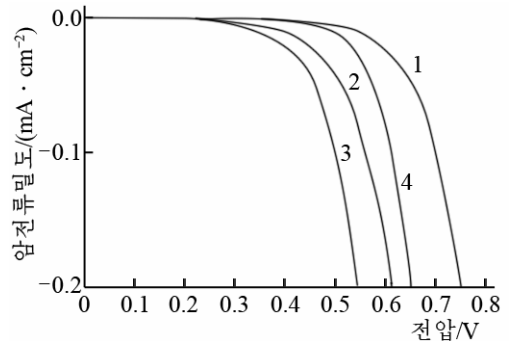


그림 6. 네가지 막을 리용한 빛전지들의 암전류특성곡선

1-4는 각각 RMS, TPP3, RMS/bTPP3, RMS/sTPP3/bTPP3막인 경우

표 2. RMS, TPP3, RMS/bTPP3, RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 빛전기화학적특성

리용된 막	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct1}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct2}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	f/Hz	τ_n/ms
RMS	11.3	22.51	1352.2	1.738	91.62
TPP3	10.8	10.84	61.80	3.742	42.55
RMS/bTPP3	11.07	17.33	724.61	3.742	42.55
RMS/sTPP3/bTPP3	11.04	11.44	46.42	2.105	75.65

모든 빛전지의 나이퀴스트선도는 2개의 반원만 보여준다.(그림 7의 ㉠) 이것은 나이퀴스트선도에서 전해질속에 있는 I_3^- 의 네른스트확산과정을 반영하는 낮은 주파수구역(mHz)의 반원이 선명하게 나타나지 않기때문이다. 여기서 중간주파수구역(10–100Hz)의 반원은 주입된 전자의 TiO_2 막내부에서의 전달과정과 TiO_2 /색소/전해질계면에서의 전하이동과 관련이 있다. 높은 주파수구역(kHz)의 반원은 산화환원쌍/Pt상대극계면에서의 전하이동과정과 관련된다. 때문에 간단한 등가회로모형(그림 7의 ㉡)의 삽입그림)을 리용하여 빛전지의 전기화학적특성과라메터를 모의할수 있다. 여기서 직렬저항 R_s 는 기본적으로 기판의 저항과 Ti/TiO_2 계면의 전기적접촉과 관련되고 R_{ct1} 은 Pt상대극과 전해질사이의 전하이동에 기인되며 R_{ct2} 는 중간주파수구역의 반원에 해당되는데 이것은 TiO_2 다공성막의 TiO_2 /색소/전해질계면에서의 주입전자의 이동저항이다.[5]

일반적으로 R_{ct2} 가 작다는것은 전자이동거리가 길고 전자의 확산저항이 작다는것을 의미하며 따라서 이것은 전하재결합의 감소와 전자의 효과적인 수송을 의미한다. 표 2에서 보는바와 같이 RMS와 RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지의 R_{ct1} 과 R_{ct2} 는 TPP3과 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지에서보다 크다. 이것은 금홍석형 TiO_2 의 전도도가 예추석형의 전도도보다 낮으며 RMS막내부의 공간이 비교적 커서 나노봉들사이 그리고 마이크로구막과 TPP3막사이의 접촉이 좋지 못하기때문이다. RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지의 $R_{ct2}(724.61\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 와 비교하면 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 $R_{ct2}(46.42\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 가 급격히 감소하였다. 지어 TPP3막을 리용한 빛전지의 $R_{ct2}(61.80\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 보다도 작았다. 이 결과들은 RMS막우에 회전도포된 TPP3층이 TiO_2 막/색소/전해질계면에서의 전하이동을 개선한다는것을 보여준다.

우에서 서술한바와 같이 RMS막은 티탄기판의 보호층으로서 티탄기판과 전해질사이의 전하재결합을 억제할수 있다. 그러나 다공성막의 계면구조와 조성, 특성에서의 차이는 빛전지의 TiO_2 막/색소/전해질계면에서의 전하이동과정에 영향을 미친다. 따라서 TiO_2 다공성막으로 이루어진 계면구조는 빛전지의 빛전기변환효율에 영향을 미친다. 이것은 우에서 서술한 암전류특성곡선분석결과와 일치한다.

빛전지의 전자수명(τ_n)은 보데곡선과 식 $\tau_n=1/(2\pi f)$ 을 리용하여 결정할수 있다. 여기서 f 는 보데선도에서 낮은주파수영역에 대응되는 봉우리에 해당하는 주파수이다. 그림 7의 ㉢)와 표 2를 통하여 RMS, TPP3, RMS/bTPP3, RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 전자수명이 각각 91.62, 42.55, 42.55, 75.65ms 라는것을 알수 있다. RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 전자수명이 TPP3과 RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지의 전자수명보다 확실히 길다.

4) 빛전지의 개방전압감쇠특성

서로 다른 구조를 가진 티탄기판빛전지의 개방전압감쇠곡선(OVCD)과 대응하는 τ_n-V_{oc} 곡선은 그림 8과 같다.

그림 8의 ㉣)에서 보는바와 같이 암조건에서 약 30s동안에 RMS/bTPP3막의 개방전압은 급격히 감소되었다.

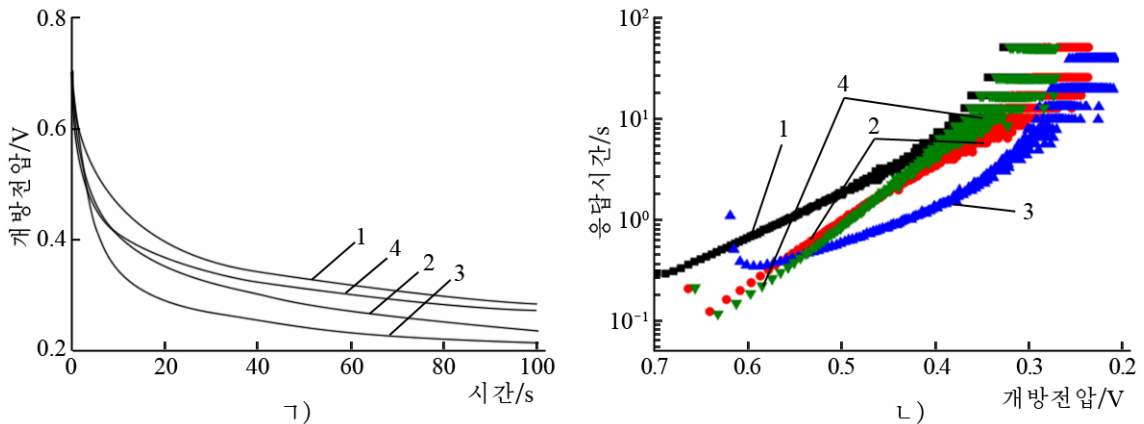


그림 8. 네가지 막을 리용한 빛전지의 OCVD곡선 (a)과 τ_n - V_{oc} 곡선 (b)

1-4는 각각 RMS, TPP3, RMS/bTPP3, RMS/sTPP3/bTPP3막인 경우

TPP3과 RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지와 비교하면 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 개방전압은 약 100s동안에 감소되는 정도가 더 완만하다. 이것은 RMS막우에 회전된 TPP3파스라를 회전도포한 후 빛전지의 수명이 현저하게 증가되었다는것을 보여준다. 세 종류의 TPP3막을 리용한 빛전지중에서 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 감소속도가 가장 느리고 전자수명이 가장 길었다. 이것은 이 빛전지의 전자재결합률이 가장 낮다는것을 보여준다.

그림 8의 b)는 τ_n - V_{oc} 곡선이다. 그림에서 보는바와 같이 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 전자수명이 중간주파수구역에서 TPP3과 RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지의 전자수명보다 더 길었다. 이를 통하여 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지내부에서의 전자재결합률이 TPP3이나 RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지내부에서의 전자재결합률보다 더 낮다는것을 알수 있다.

우에서 서술한바와 같이 RMS막우에 회전도포된 TPP3나노립자는 RMS막과 예측석형 TiO₂나노립자층사이 그리고 금홍석형나노봉들사이의 접촉을 개선한다. 따라서 RMS/bTPP3막을 리용한 빛전지와 비교할 때 RMS/sTPP3/bTPP3막을 리용한 빛전지의 TiO₂결정경계와 결면전자함정이 적어졌으며 전자의 수송이 촉진되었다.

또한 RMS의 1차원나노봉구조는 전자수송저항을 감소시키고 더 이상적인 전자수송경로를 보장한다. 이러한 우점은 RMS막을 리용한 빛전지의 전자수명이 TPP3막을 리용한 빛전지의 전자수명보다 더 길어지게 하였으며 이러한 현상은 τ_n - V_{oc} 곡선의 높은 주파수와 중간주파수구역에서 뚜렷하게 나타났다. 이것은 우에서 서술한 빛전지의 빛전기적특성분석결과와 일치한다.

종합적으로 보면 제조된 티탄기판에 기초한 RMS막은 빛산란층으로서 빛전지의 빛흡수효율이 효과적으로 개선되도록 한다. 또한 RMS막우에 회전도포된 TPP3나노립자층은 RMS막의 빛산란특성의 우점을 발휘하여 빛전지의 빛전기적특성을 개선한다. 기본작용은 나노립자로 금홍석형나노봉들사이와 RMS미크로구사이의 공간을 채움으로써 bTPP3막과 RMS막사이의 전기적접촉을 개선하고 막전극의 내부저항과 전자재결합률을 감소시켜 bTPP3막으로부터 티탄기판으로의 전자전달을 강화하는데 있다.

맺 는 말

티탄기판에 기초한 색소증감형태양빛전지의 빛흡수효율을 높이기 위하여 빛산란특성이 좋은 금홍석형성계모양미크로구막을 빛산란층으로 리용하고 우에 직경이 약 20nm인 예추석형TiO₂나노립자의 파스타(TPP3)를 칼도포법으로 입혀 2층막전극을 제조하고 빛전지를 구성하였다. 그리고 RMS막이 TPP3막의 빛흡수특성과 전자주입효율, 전자재결합물림새, 빛전기적특성에 미치는 영향들을 검토하였다. 그 결과는 다음과 같다. 수열법을 리용하여 티탄기판에 직접 직경이 약 200nm이고 길이가 1~2 μ m인 나노봉으로 구성된 금홍석형성계모양미크로구막을 합성하였다. 여기서 금홍석형성계모양미크로구막의 평균직경은 5~6 μ m였다. RMS막은 가시선대역(400-800nm)에서 빛산란특성이 티탄기판보다 더 좋았다. 이것은 미크로구의 직경이 크고 빛산란에 유리하게 복잡한 고차구조를 이루고있기때문이다. 이러한 특성은 빛전지의 빛흡수효율을 개선하는데 유리하다. 티탄기판에 기초한 RMS막을 산란층으로 하고 우에 희석된 TPP3파스타를 먼저 입힌 다음 다시 TPP3파스타를 입혀 RMS/TPP3/bTPP3막전극을 제조하였는데 이 막전극을 리용한 티탄기판색소증감형태양빛전지의 효율은 7.27%로서 TPP3막을 리용한 빛전지보다 그 효율이 22% 더 개선되었다.

참 고 문 헌

- [1] M. Ye et al.; Nano Lett., 11, 3214, 2011.
- [2] X. F. Yang et al.; Chem. Commun., 47, 1184, 2011.
- [3] B. Liu et al.; J. Am. Chem. Soc., 131, 3985, 2009.
- [4] P. L. Zhao et al.; Electrochim. Acta, 170, 276, 2015.
- [5] J. H. Ri et al.; Electrochim. Acta, 201, 251, 2016.
- [6] W. Q. Wu et al.; Nanoscale, 5, 4362, 2013.

주체109(2020)년 10월 5일 원고접수

Preparation of Sea Urchin-Like Rutile TiO₂ Hierarchical Microspheres Film and Application on the Dye-Sensitized Solar Cell

Ri Jin Hyok, Ryu Kwon Il, Ko Song Guk, Kim Pyol and Sonu Kyong Su

We prepared sea urchin-like rutile TiO₂ microspheres (RMS) film on Ti foil via an hydrothermal method. The efficiency of the DSSC using RMS film as a scattering layer was 7.27%, which was 22% higher than the efficiency of the device using single TPP3 film(5.97%).

Keywords: sea urchin-like rutile microsphere, light scattering, hierarchical structure, dye sensitized solar cell, conversion efficiency