

각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자의 특성

류권일, 리진혁, 고성국, 김별

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《풍력과 조수력, 생물질과 태양에너지에 의한 전력생산을 늘이며 자연에너지의 리용범위를 계속 확대하여야 합니다.》

나노TiO₂막은 페로브스카이트형태양빛전지에서 색소를 흡착하고 색소에서 러기된 전자를 분리하여 외부회로로 수송하는 기능을 수행한다.[6]

현재 여러가지 방법으로 나노TiO₂립자를 제조하고있지만 제조된 나노TiO₂립자들의 빛전기적특성에서는 차이가 있다.

우리는 대표적인 4가지 방법으로 나노TiO₂립자를 합성하고 페로브스카이트형태양빛전지에 적합한 나노TiO₂립자합성방법을 확립하기 위한 연구를 하였다.

재료와 방법

나노TiO₂겔정을 만드는데 분석순인 티타이소프로폭시드(《Aldrich》), 빙초산, 질산, 이소프로필알콜, 무수에틸알콜을 리용하였다.

파스타제조에는 분석순인 에틸설파유소(《Aldrich》), 테르피네올, 아세틸아세톤을 리용하였다.

전도성유리로는 불소첨가투명전도성유리(FTO, 15Ω/cm²)를 리용하였다.

수열처리용가압반응기로는 티탄고압반응기를 리용하였다.

나노TiO₂립자의 크기와 결정성은 X선회절분석기를 리용하여 측정하였다.

나노TiO₂립자의 크기는 주사전자현미경(《JSM-6610A》)을 리용하여 측정하였다.

TiO₂막두께 측정과 표면분석은 표면분석기(《Micro XAM-100》)를 리용하여 진행하였다.

전지의 열린회로전압과 닫힌회로전류세기는 수자식회로시험기(《DT-830B》)로 측정하였다.

나노TiO₂립자는 선행방법[1-4]에 기초하여 각이한 방법으로 제조하였다.

나노TiO₂파스타는 각이한 방법으로 제조한 0.3g의 나노TiO₂립자, 0.15g의 에틸설파유소, 100μL의 아세틸아세톤, 1.5mL의 에틸알콜, 1.2mL의 테르피네올을 혼합하여 행성식볼분쇄기(350r/min)에서 4h동안 처리하여 제조하였다.

단층나노TiO₂막의 제조방법은 다음과 같다.

세척한 전도성투명유리(FTO)에 45μm두께의 접착테프(《Scotch》)를 1cm×1cm면이 드러나게 붙이고 제조한 나노TiO₂파스타를 칼도포법으로 피복하여 TiO₂겔막을 형성시켰다. 피복한 TiO₂겔막을 80℃에서 30min동안 건조시키고 소결로에 넣어 500℃에서 30min동안 열처리하여 단층막을 제조하였다.

나노TiO₂파스타를 투명전도성유리우에 채인쇄법으로 피복하고 이것을 80℃에서

30min동안 건조시킨 다음 450°C에서 30min동안 소결하고 식힌 후 XRD와 SEM의 측정상으로 나노TiO₂립자의 크기를 결정하였다.

전지는 선행방법[7]에 기초하여 구성하였다.

결과 및 논의

1) 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자의 특성

대표적인 4가지 방법으로 나노TiO₂립자를 합성하고 파스타를 제조하여 전도성유리위에 칼도포법으로 피복한 다음 합성한 나노TiO₂립자의 결정성과 립자크기를 보기 위하여 XRD와 SEM측정을 진행하였다.

방법 1에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 XRD분석상은 그림 1과 같다.

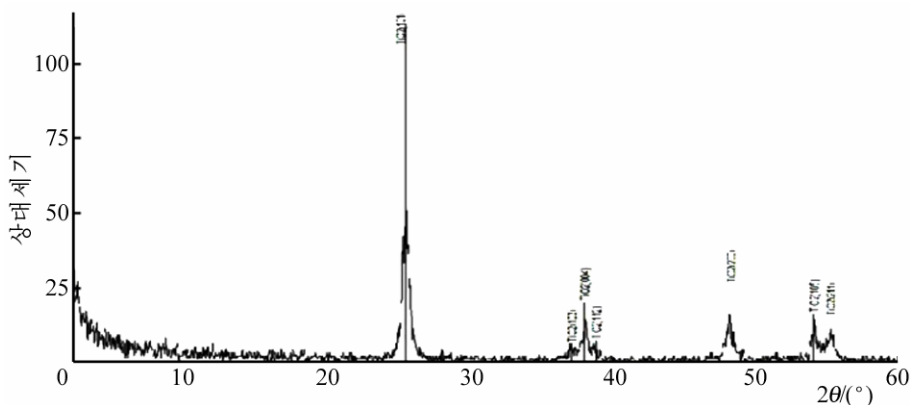


그림 1. 방법1에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 XRD분석상

그림 1에서 보는바와 같이 2θ가 25.39, 37.81, 48.15, 54.00°인 위치에서 특성봉우리가 나타났으며 특히 결정형예추석의 전형적인 봉우리인 25.39°(101면)에서 높은 세기의 봉우리가 나타났다.[5] 일반적으로 X선회절상에서 봉우리가 높으면 립자의 크기가 크며 낮을수록 립자의 크기는 작다.

방법 1로 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르분석결과는 표 1과 같다.

표 1. 방법 1로 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르분석결과

No.	2θ/(°)	면사이거리(d) /nm	세기	반폭값	립자크기 /nm
1	25.39(3)	0.350 5(4)	31(6)	0.57(2)	14.9(5)
2	37.81(7)	0.237 7(4)	5(2)	0.79(10)	11.1(14)
3	48.15(4)	0.188 9(13)	9(3)	0.48(5)	18.9(19)
4	54.00(6)	0.169 6(18)	7(3)	0.34(12)	21.6(96)
5	55.35(5)	0.165 8(14)	6(2)	0.43(9)	21.8(43)

표 1에서 보는바와 같이 립자의 크기는 14~22nm이며 모든 2θ에서 립자의 크기가 각이한것은 립자의 형태가 구형이 아니라 일정한 각면을 가진 피라미드형이기때문이라고 볼 수 있다.

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

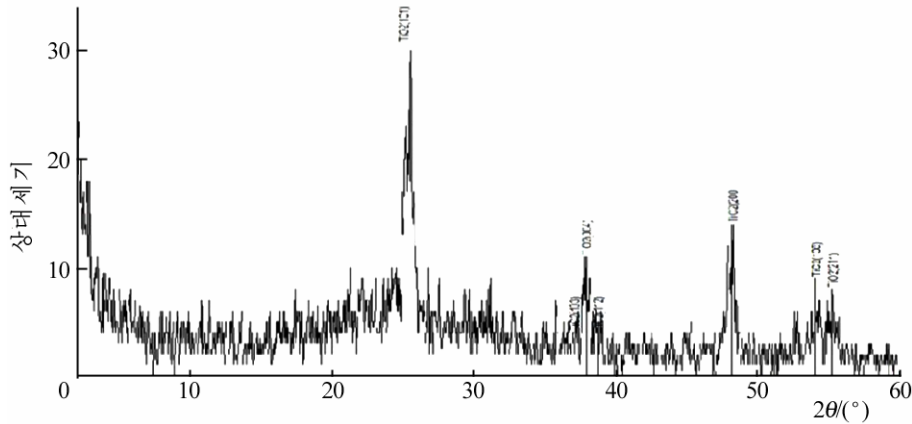


그림 2. 방법 2에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 XRD분석상

그림 2에서 보는바와 같이 2θ 가 25.52, 37.88, 47, 94, 54.21°인 위치에서 특성봉우리가 나타났는데 이것은 예추석봉우리에 해당된다. 따라서 합성된 나노TiO₂립자가 결정형예추석이며 봉우리의 세기가 방법 1에 따라 제조한 립자보다 낮은것으로 보아 립자의 크기가 작다는것을 알수 있다.

방법 2로 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르분석결과는 표 2와 같다.

표 2. 방법 2로 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르분석결과

No	$2\theta(^{\circ})$	면사이거리(d) /nm	세기	반폭값	립자크기 /nm
1	25.52(8)	0.348 7(11)	13(4)	0.74(11)	11.6(17)
2	37.888 9	0.237 2	16.820 586	0.735 287	11.930 7
3	47.94(11)	0.189 6(4)	5(2)	0.63(13)	14.3(29)
4	54.211 3	0.169 0	7.763 927	0.735 287	12.676 8
5	55.478 5	0.165 5	7.008 868	0.735 287	12.749 7

표 2에서 보는바와 같이 립자의 크기는 11~15nm이며 모든 2θ 에서 립자의 크기가 크게 차이하지 않기때문에 립자의 형태가 거의 구형이라고 볼수 있다.

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

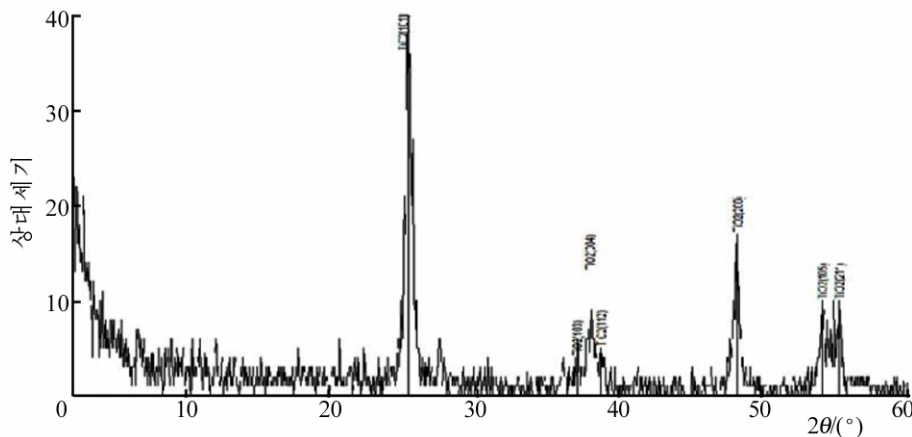


그림 3. 방법 3에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 XRD분석상

그림 3에서 보는바와 같이 2θ 가 25.36, 37.92, 48.29, 54.29°인 위치에서 특성봉우리가 나타났는데 이것은 전형적인 예추석의 봉우리에 해당된다. 또한 봉우리의 세기가 낮은것으로 보아 립자크기가 작다는것을 알수 있다.

방법 3으로 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르분석결과는 표 3과 같다.

표 3. 방법 3으로 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르분석결과

No	$2\theta/(\circ)$	면사이거리(d) /nm	세기	반폭값	립자크기 /nm
1	25.36(4)	0.351 0(5)	23(5)	0.53(3)	15.9(9)
2	37.92(5)	0.237 1(3)	3.2(18)	0.85(11)	10.3(13)
3	48.29(7)	0.188 3(2)	7(3)	0.50(8)	18.3(31)
4	54.29(4)	0.168 8(12)	3.5(19)	1.38(12)	6.7(6)

표 3에서 보는바와 같이 립자의 크기는 15~19nm이며 모든 2θ 에서 립자의 크기가 차이나므로 립자의 형태가 피라미드형이라고 볼수 있다.

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

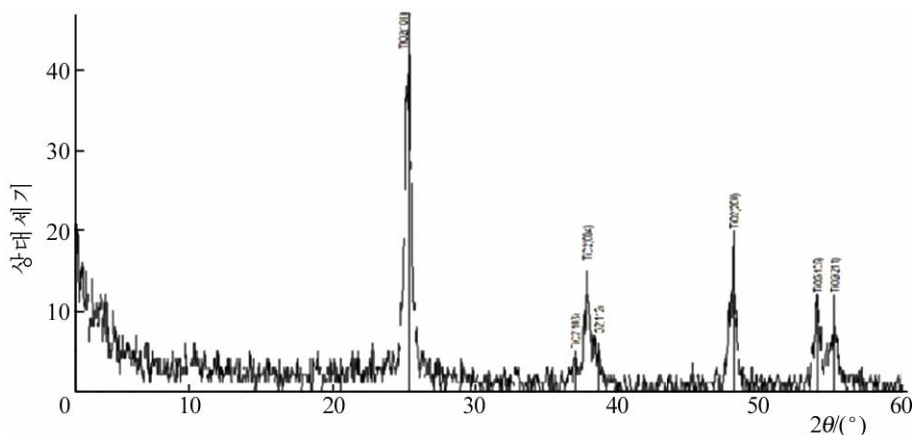


그림 4. 방법 4에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 XRD분석상

그림 4에서 보는바와 같이 2θ 가 25.37, 37.83, 48.10, 53.97°인 위치에서 특성봉우리가 나타났는데 이것은 제조한 나노TiO₂립자가 결정형예추석이라는것을 보여준다. 또한 봉우리의 세기가 낮은것으로 보아 립자크기가 작다는것을 알수 있다.

방법 4로 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르분석결과는 표 4와 같다.

표 4. 방법 4로 제조한 나노TiO₂립자의 X선회절스펙트르분석결과

No	$2\theta/(\circ)$	면사이거리(d) /nm	세기	반폭값	립자크기 /nm
1	25.37(4)	0.350 8(5)	25(5)	0.55(3)	15.5(9)
2	37.83(2)	0.237 6(15)	5(2)	0.71(6)	12.4(11)
3	48.10(3)	0.189 0(10)	7(3)	0.57(4)	16.0(11)
4	53.97(5)	0.169 7(14)	3.0(17)	1.651(6)	5.6(6)

표 4에서 보는바와 같이 립자크기는 12~16nm정도이며 001면과 004, 200면이 발달되고 피라미드형인 예추석이라는것을 알수 있다.

다음 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자를 리용하여 나노TiO₂막을 전도성유리우에 피복하고 450℃에서 소결한 다음 그 결면구조를 SEM으로 관찰하였다.(그림 5)

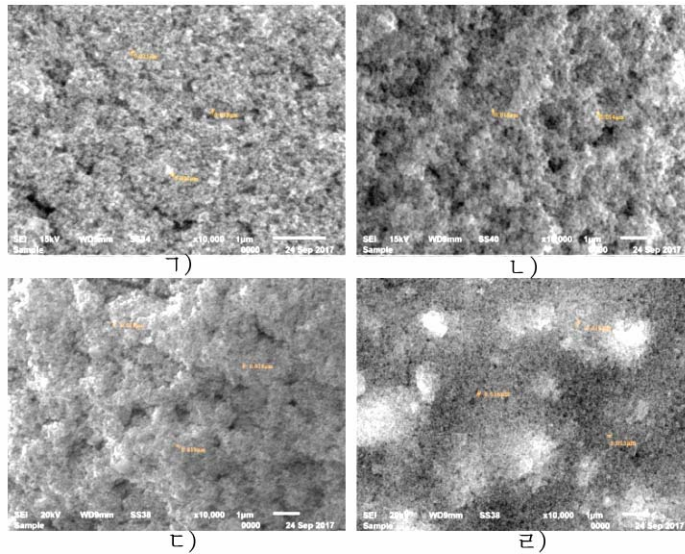


그림 5. 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자의 SEM상
㉠)－㉡)는 방법 1－4로 각각 제조한것임

그림 5에서 보는바와 같이 방법 1에 따라 제조한 나노TiO₂립자의 크기는 18~23nm, 방법 2에 따라 제조한 립자의 크기는 14~16nm, 방법 3에 따라 제조한 립자의 크기는 16~19nm, 방법 4에 따라 제조한 립자의 크기는 13~16nm정도였다. X선회절스펙트르분석자료와 측정 값이 약간 차이나지만 합성방법에 따라 립자크기가 차이난다는것은 명백하다.

2) 나노TiO₂막의 표면상과 빛전기적특성

각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂막의 표면상 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자를 리용하여 제조한 단층나노TiO₂막의 표면상을 표면분석기를 리용하여 분석하였다.

방법 1로 제조한 나노TiO₂막의 3차원사진에서는 막에 나노립자들의 무지들이 일부 있었지만 방법 2에 따라 제조한 막의 3차원사진에서는 막이 비교적 고르로왔다. 또한 방법 3으로 제조한 나노TiO₂막의 3차원사진에서 보면 막이 제일 고르로왔고 방법 4로 제조한 나노TiO₂막의 3차원사진에서 보면 막의 굴곡이 대단히 심했다.

결과적으로 방법 1－3으로 제조한 나노TiO₂막의 표면상이 비교적 균일하고 방법 4로 제조한 막의 표면이 제일 거칠다는것을 알수 있다.

각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂막의 빛전기적특성 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자를 리용하여 나노TiO₂막(대략 12μm)을 제조하고 전지를 구성한 다음 전지의 빛전기적특성을 검토하였다.(표 5)

표 5. 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂막으로 만든 전지의 빛전기적특성

제조방법	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	V_{OC}/V	FF	$\eta/\%$
1	20.4 ± 0.2	0.89 ± 0.01	0.64 ± 0.01	11.62 ± 0.02
2	16.6 ± 0.1	0.87 ± 0.03	0.63 ± 0.02	9.10 ± 0.02
3	16.4 ± 0.2	0.89 ± 0.02	0.62 ± 0.01	9.05 ± 0.02
4	12.4 ± 0.1	0.73 ± 0.01	0.52 ± 0.03	4.70 ± 0.02

표 5에서 보는바와 같이 각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂막으로 만든 전지의 빛전기적 특성은 방법 1로 제조한 막으로 구성한 빛전지에서 닫긴 회로전류세기 20.4mA/cm², 열린 회로전압 0.89V, 충만인자 0.64, 빛전기변환효율 11.62%로서 제일 좋았다.

방법 1로 제조한 나노TiO₂막을 리용한 전지에서 닫긴 회로전류세기가 커져 빛전기변환효율이 높아졌는데 그것은 러기된 전자의 수명이 길어진 것과 관련된다고 볼수 있다.

맺 는 말

각이한 방법으로 제조한 나노TiO₂립자는 모두 예추석형이지만 크기는 서로 각이하며 나노TiO₂막의 표면은 방법 4로 제조한 막에서 제일 거칠다.

방법 1로 제조한 나노TiO₂립자로 만든 전지의 빛전기변환효율은 11.62%로서 제일 높았다.

참 고 문 헌

- [1] Seigo Ito et al.; Thin Solid Films, 516, 4613, 2008.
- [2] Yeji Lee et al.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16, 609, 2010.
- [3] Sancun Hao et al.; 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference, Shanghai China, 1297~1298, 2005.
- [4] Li Yang et al.; Solar Energy, 81, 717, 2007.
- [5] C. J. Barbe et al.; J. Am. Ceram. Soc., 80, 12, 3157, 1997.
- [6] K. Wojciechowski et al.; Energy & Environmental Science, 7, 1142, 2014.
- [7] Liao Xu et al.; Organic Electronics, 45, 131, 2017.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Properties of Nano-TiO₂ Particles Manufactured by the Different Methods

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

All the nano-TiO₂ particles manufactured by the different methods were anatases, but their sizes were different with each other. The surface of nano-TiO₂ film manufactured by the method 4 was the roughest.

The photo-electricity conversion efficiency of the solar cell with the nano-TiO₂ particles manufactured by the method 1 was the highest as 11.62%.

Key words: perovskite solar cell, nano-TiO₂ particle