

## TiO<sub>2</sub>를 이용한 염료감응형 태양전지의 제조 및 특성

김길성 · 김영순 · 김형일 · 서형기 · 양오봉\* · 신형식†

전북대학교 화학공학부 박막재료실, \*첨단방사선응용연구센터  
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14  
(2005년 12월 2일 접수, 2006년 1월 20일 채택)

## The Preparation and Property of Dye Sensitized Solar Cells using TiO<sub>2</sub>

Gil-Sung Kim, Young-Soon Kim, Hyung-Il Kim, Hyung-Kee Seo, O-Bong Yang\* and Hyung-Shik Shin†

Thin Film Technology Laboratory,

\*Center for Advanced Radiation Technology, School of Chemical Engineering, Chonbuk National University, 664-14, 1 Ga, Duckjin-dong,  
Duckjin-gu, Jeonbuk 561-756, Korea

(Received 2 December 2005; accepted 20 January 2006)

### 요 약

TiO<sub>2</sub>를 나노튜브(nanotube)와 나노입자(nanoparticle)의 두 가지 형태로 제조하여 닥터 브레이드 방법과 450 °C에서의 소결 공정을 통하여 다공성막으로 제조하였다. 이 다공성막을 작용물질로 사용하여 염료감응형 태양전지를 제조하고 그 특성을 조사하였다. TiO<sub>2</sub> 나노입자는 수소화 티탄염 나노튜브를 180 °C에서 24시간 동안 가수열분해 처리함으로써 합성하였다. 이 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 다공성막으로 사용하여 제작한 염료감응형 태양전지의 에너지 효율( $\eta$ )은 8.07%이며, 개방전압(open-circuit potential,  $V_{OC}$ ), 단락전류(short-circuit current,  $I_{SC}$ )와 fill factor(FF) 값은 각각 0.81 V, 18.29 mV/cm<sup>2</sup>와 66.95%이었다. 나노튜브 TiO<sub>2</sub>를 제조할 경우에는 NaOH 용액의 농도를 3 M과 5 M로 변화시켰다. 그 결과 3 M NaOH 용액에서 합성된 나노튜브 TiO<sub>2</sub>를 다공성막으로 사용하여 제작된 염료감응형 태양전지의 에너지 효율( $\eta$ )은 6.19%이었으며,  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$ 와 FF 값은 각각 0.77 V, 12.41 mV/cm<sup>2</sup>와 64.49%이었다. 반면에 5 M NaOH에서는 전하이동성이 좋지 않아 효율이 4.09%로 감소하였다. 본 연구 결과 가수열분해법에 의해 제조한 TiO<sub>2</sub> 나노입자로 제조한 염료감응형 태양전지의 효율이 가장 높았다.

**Abstract** – Two types of TiO<sub>2</sub>, nanotube and nanoparticle, were used for the mesoporous coatings by doctor blade technique followed by calcining at 450 °C. The coatings were used as working materials for dye-sensitized solar cells (DSCs) later on and their photovoltaic characterization was carried out. The nanoparticle was synthesized from hydrogen titanate nanotube by hydrothermal treatment at 180 °C for 24 hr. The solar energy conversion efficiency ( $\eta$ ) of DSCs prepared by this nanoparticle reached 8.07% with  $V_{OC}$  (open-circuit potential) of 0.81 V,  $I_{SC}$  (short-circuit current) of 18.29 mV/cm<sup>2</sup>, and FF (fill factor) of 66.95%, respectively. For the preparation of nanotube, the concentration of NaOH solution varied from 3 M to 5 M. In the case of DSCs fabricated with nanotubes from 3 M NaOH solution, the  $\eta$  reached 6.19% with  $V_{OC}$  of 0.77 V,  $I_{SC}$  of 12.41 mV/cm<sup>2</sup>, and FF of 64.49%, respectively. On the other hand, in the case of 5 M solution, the photovoltaic  $\eta$  was decreased with 4.09% due to a loss of photocarriers. In conclusion, it is demonstrated that the solar energy conversion efficiency of DSCs made from TiO<sub>2</sub> nanoparticle showed best results among those under investigation.

**Key words:** Dye-sensitized Solar Cells, Solar Energy Conversion Efficiency, Hydrothermal Treatment, TiO<sub>2</sub> Nanotube, TiO<sub>2</sub> Nanoparticle

### 1. 서 론

지구상에서 사용되고 있는 대부분의 에너지원은 화석 연료이다. 그러나 화석 연료는 그 매장량의 한계가 있을 뿐 아니라 심각한 환경오염이 사회적 문제로 대두 되고 있다. 또한, 1997년에 체결된 교

토 의정서(Kyoto protocol)에 의하여 지구 온난화 유발 가스를 감축해야 하는 현 시점에서 재생 에너지의 필요성은 더욱더 중요시되고 있다. 대표적인 재생 에너지로는 태양에너지, 수력에너지, 풍력에너지, 조력에너지 등이 있다. 이 중에서 미래의 에너지문제와 환경문제를 극복할 수 있는 재생에너지원으로써 태양에너지를 광기전 효과(photovoltaic effect)에 의하여 전기 에너지로 전환하는 장치가 바로 태양전지(photovoltaic cell 또는 solar cell)이다. 10%의 효율을 갖는

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hsshin@chonbuk.ac.kr

태양전지로 지구 전체의 1%만 채워도 인류가 필요로 하는 에너지의 10배를 제공할 수 있는 에너지가 바로 태양 에너지이다. 이처럼 태양 에너지는 인류의 새로운 에너지원으로 발전 가능성을 지니고 있다.

태양전지의 역사는 1839년 프랑스 물리학자 Edmond Becquerel가 금속과 전해질로 구성된 셀을 태양광에 노출시키면 적은 양의 전류가 발생한다는 광기전 효과(photovoltaic effect)를 발견하면서 시작되었다. 현재까지 개발된 여러 종류의 태양전지 중 실리콘을 이용하는 태양전지는 25%까지 도달하는 효율과 제조공정의 확보 등으로 가장 널리 사용되고 있지만, 제조에 대형의 고가장비가 사용되고, 원료 가격의 한계 때문에 발전단가가 한계치에 도달하고 있다. 이에 따라 최근 저가로 제조할 수 있는 태양전지에 대한 관심이 급증하고 있고, 이 중 나노입자를 이용하는 염료감응형 태양전지가 많은 주목을 받고 있다. 염료감응형 태양 전지의 경우 1991년 O'Regan과 Grätzel[1]에 의하여 고효율 염료감응형 태양전지가 제작되었으며, 이후 이들은 염료감응형 태양전지가 기존의 실리콘 태양전지와 버금가는 높은 에너지 효율을 가지며 기존 실리콘 태양전지 제조 단가의 1/5밖에 되는 않는다고 발표하면서 염료감응형 태양전지가 새로운 화제를 일으키게 되었다. 이처럼 염료감응형 태양전지는 저가, 고효율로 태양 에너지를 전기 에너지로 전환시켜 준다[2-4]. 이러한 염료감응형 태양전지는 향후 가능한 실용 도달효율이 20%이고, 전지의 발전단가를 실리콘계의 5분의 1까지 낮출 수 있고, 20년의 수명이 보장되고, 다양한 응용가능성을 지니고 있어, 세계적으로 많은 연구자와 기업들의 집중적인 연구가 행해지고 있다.

염료감응형 태양전지의 작동 원리는 표면(투명유리 위에 코팅된 투명전극, working electrode)에 염료 분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체( $\text{TiO}_2$ 를 주성분으로 하는 반도체 나노입자, working material)에 태양빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자(태양광 흡수용 염료 고분자, dye)는 전자-정공 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노입자간 계면을 통하여 전도성막(투명전극, counter electrode)으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 염료분자에서 생성된 정공은 산화-환원 전해질 (electrolyte)에 의해 전자를 받아 다시 환원되는 것으로 식물의 광합성 원리를 응용한 전지이다[5-6]. 이 전지가 기존의 태양전지와 다른 근본적인 차이점은, 기존의 태양전지에서 태양에너지의 흡수과정과 전자-정공쌍이 분리되어 전기의 흐름을 만드는 과정이 반도체 내에서 동시에 일어나는 것에 비해, 태양에너지의 흡수과정과 전하이동 과정이 분리되어 태양에너지 흡수는 염료가 담당하고, 전하의 이동은 전자의 형태로 반도체에서 담당한다는 것이다. 이러한 작동 원리를 기본으로 한 염료감응형 태양전지의 기본구조는 투명유리 위에 코팅된 투명전극(working electrode)에 접촉되어 있는 나노입자로 구성된 다공질  $\text{TiO}_2$ (working material),  $\text{TiO}_2$  입자 위에 단분자층으로 코팅된 염료고분자(dye) 그리고 두 전극(working and counter electrode) 사이에 있는 50~100  $\mu\text{m}$  두께의 공간을 채우고 있는 산화-환원용 전해질(electrolyte) 용액이 들어있는 형태를 지니고 있다.

$\text{TiO}_2$ 는 염료감응형 태양전지에 반도체 나노입자로 사용될 뿐만 아니라, 광촉매로서 이용되거나 탈색이나 전기 발광, NO나 Ag의 제거 등과 같이 그 응용성이 다양한 재료이다[7-12].  $\text{TiO}_2$  나노입자는 일반적으로 알콕사이드를 전구체로 사용하여 제조된다. Li 등[13]의 경우, 부탄올 용액에 티타늄 부톡사이드를 사용하여 다공성  $\text{TiO}_2$

나노결정을 제조하였으며, Kambe 등[14]은 고온과 고압의 조건하에서 톨루엔 용액에 티타늄 부톡사이드를 가수분해하여 단상(singlephase) 나노결정을 합성하기도 하였다.  $\text{TiO}_2$  나노튜브의 경우 고종횡비(high aspect ratio)에 의하여 보다 뛰어난 전기 접촉과 더 많은 전하의 이동이 발생하기에 나노입자를 대신하여 염료감응형 태양전지의 에너지 효율을 향상시키는 것으로 연구결과가 보고되고 있다[15-17]. 본 연구의 앞선 실험에서는  $\text{TiO}_2$  전구체인 titanium isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ )를 이용[18]하거나 P25 파우더를 이용[19]하여 티타니아 나노튜브를 제조한 다음 여러 가지 공정을 거쳐 티타니아 나노복합체를 제조하였다. 이들의 연구결과는 동일한 공정 조건에서  $\text{TiO}_2$  전구체나 P25 파우더를 이용하여 만들어진 나노입자 또는 나노튜브에는 차이가 보이지 않았다. 하지만, 수열합성 초기 단계에서 NaOH를 첨가하여 만든 sodium titanate nanotube는 수소화 티탄염 나노튜브의 미세구조에 영향을 주며 이를 이용하는 다음 공정에도 영향을 주므로 NaOH의 변화에 대한 연구가 필요하다.

이에, 본 연구에서는 3 M과 5 M의 NaOH 용액에서 수소화 티탄염 나노튜브를 만들고 가수열분해에 의하여  $\text{TiO}_2$  나노입자를 합성하였고, 450 °C에서 1시간 동안 소결처리하여  $\text{TiO}_2$  나노튜브를 합성하였다. 또한,  $\text{TiO}_2$  나노입자와 나노튜브 다공성막을 사용하여 제작된 염료감응형 태양전지의 광전지 특성을 비교, 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. $\text{TiO}_2$ 나노입자와 나노튜브 합성

$\text{TiO}_2$  나노입자와 나노튜브 합성에는 P25 파우더(Gegussa, 독일)와 3 M과 5 M 수산화나트륨 용액 그리고 0.1 M 염산 용액과 희석 암모니아수(~pH 10) 등이 사용되었다. Fig. 1은  $\text{TiO}_2$  나노입자와 나노튜브의 합성 공정을 보여주고 있다. P25 파우더(Gegussa, 독일) 2 g를 3 M과 5 M의 수산화나트륨 수용액 75 ml와 함께 혼합하여 100 ml의 고압 반응기에 넣고 150 °C에서 48시간 동안 반응시켰다. 이때 사용되는 용기와 고압 반응기는 테프론으로 접촉 부위를 처리하여 혼합물과의 반응을 막아주게 하였다. 이 혼합액을 상온에서 냉각시킨 후 침전물을 증류수로 여러 차례 세척하고, 이 침전물 0.5 g을 다시 상온에서 1시간 동안 0.1 M 염산 용액 100 ml에 넣고 저어 주었다. 다시 증류수 세척 작업을 통하여 pH가 7이 되도록 한 후 침전물을 필터로 분리 후 60 °C에서 12시간 동안 건조시키면 수소화 티탄염 나노튜브를 얻을 수 있고, 450 °C로 1시간 동안 소결(calcination)시킴으로써 아나타제상의  $\text{TiO}_2$  나노튜브를 얻을 수 있게 된다.

수소화 티탄염 나노튜브를 180 °C에서 24시간 동안 가수열분해 처리(hydrothermal treatment)하고, 합성된 입자는 희석 암모니아 용액(pH ~10)으로 중화 처리되고, 이를 여러 차례 증류수로 세척한 후 필터를 통하여 분리 후 건조시킴으로써  $\text{TiO}_2$  나노입자를 얻게 된다.

다공성막의 제조는 10 ml의 증류수에  $\text{TiO}_2$  나노입자와 나노튜브 0.5 g를 각각 초음파에 의하여 부유시키고, 이 현탁액에 유연성과 안정성을 증가시키기 위한 첨가제로 폴리에틸렌 글리콜(PEG(평균분자량: 20,000), Junsei, 일본) 2 ml를 첨가시킨 후 가열시켜 증류수를 제거한다. 이 나노입자와 나노튜브 슬러리를 투명 전도성 기판 위에 닥터 브레이드 방법으로 얇게 펼친 후 상온에서 건조시키고, 대기 중에서 450 °C에서 30분 동안 소결시킴으로써 다공성막을 제조하였

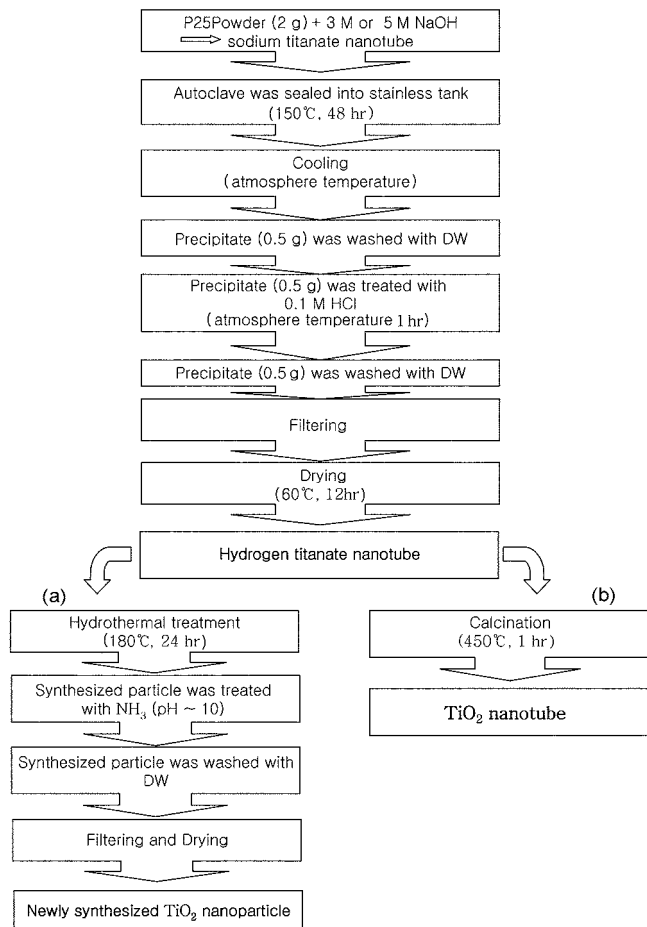


Fig. 1. The synthesis steps of (a) nanoparticle and (b) TiO<sub>2</sub> nanotube.

다. 이들 두 가지 형태의 TiO<sub>2</sub> 나노 구조의 형태상 특징을 X-선 회절분석기(XRD, X-ray diffraction), 전 계 방출 주사 전자 현미경(FESEM, field-emission scanning electron microscopy), 투과 전자 현미경(TEM, transmission electron microscopy) 등의 기기를 사용하여 조사하였다.

## 2-2. 염료감응형 태양전지의 제조

투명 전도성 기판은 가시광선 영역에 대해 80%의 투과율과 고유 저항( $\rho$ )이  $\sim 8 \Omega/\text{cm}^2$ 을 갖는 FTO 유리 기판을 사용하였다. 투명 전도성 기판 위에 증착하는 산화물 전극으로는 위의 Fig. 1과 같은 방법으로 제조한 각각의 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 나노튜브의 다공성막을 사용하였다. 루테늄(Ru)계 유기금속화합물( $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_8\text{N}_8\text{S}_2\text{Ru}$ , Solaronix)을 다공성막에 흡착하여 태양광을 흡수하는 광감응제로 사용하였다. 산화-환원 전해질로는 아세토니트릴(acetonitrile)에 0.3 M LiI와 15 ml I<sub>2</sub>를 혼합하여 사용하였다. 전해질에 출력 전압을 증가시키기 위해 0.2 M tert-butyl pyridine를 첨가제로 사용하였으며, 전해질에 사용되는 화학 약품들은 Aldrich(USA)에서 구입하였다. 상대 전극(counter electrode)은 ITO 유리 기판 위에 백금(Pt)을 코팅하여 사용하였다. 이때 백금(Pt)은 전자빔 증발 방법(electron beam evaporation)에 의하여  $\sim 10 \text{ nm}$  두께로 ITO glass 위에 증착하였고, 봉인제(sealing agent)로는 절연성 폴리머(SX 1170-60, Solaronix)를 사용하였다. 태양전지 제조 공정은  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} = 25 \text{ mm}^2$ 의 표면적을 가지는 TiO<sub>2</sub> 나

노튜브와 나노입자 다공성막을 무수 에탄올과 루테늄(Ru)계 유기금속화합물로 구성된 염료 용액에 24시간 동안 담근 후 꺼내어 염료가 흡착된 전극 막을 에탄올로 세척하여 상온에서 건조 시킨다. 백금이 코팅된 상대전극에 두 개의 작은 구멍을 뚫고, 다공성 전극 막 테두리에 폭 5 mm, 두께  $\sim 60 \mu\text{m}$ 로 절연성 폴리머 벽을 형성시킨 후 2~3분간 압력을 가하면 두 전극 사이의 밀폐 작업이 완료된다. 이때 전열기를 통하여 약  $100^\circ\text{C}$ 를 유지시킨다. ITO 유리 기판에 뚫려 있는 두 개의 작은 구멍을 통하여 산화-환원 전해질을 전지(두 전극 사이의 공간)로 주입하고, 두 개의 구멍은 작은 실링 박막과 얇은 유리판으로 밀폐한다. 결과적으로 위 공정을 통하여 제작된 태양 전지의 활동 면적은 약  $0.25 \text{ cm}^2$ 가 된다.

## 2-3. 광전지적 특성 측정 방법

광전지적 특성을 측정하기 위하여 두 전극 사이에 전압계, 전류계(Model 2000, Keithley) 및 가변 부하(load)를 설치하여 전류-전압 곡선(photocurrent-voltage curve)을 측정하였다. 정 전위 전압계(EG&G173, 소프트웨어: EG&G M542)와 lock-in amplifier를 사용하였으며 광원으로서 150 Watt의 Xe(Xenon) 램프를 사용하여 AM-1.5 방사도와 유사하도록 램프의 세기를 조절하였다. 빛의 세기는 power analyzer(FielMaster GS, Coherent)와 thermal smartsensor(LM-30V, Coherent)에 의하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. TiO<sub>2</sub> 나노튜브

나노튜브형 TiO<sub>2</sub>는 Fig. 1(b)의 방법으로 합성하며,  $150^\circ\text{C}$ 에서 48시간 P25 TiO<sub>2</sub>가 수산화나트륨 용액에서 sodium titanate 나노튜브를 형성하고 0.1 M HCl 용액 처리와 세척 과정에서  $\text{Na}^+$ 가  $\text{H}^+$ 으로 이온 교환되면서 생성되게 된다. Fig. 2는 3 M 수산화나트륨과 5 M의 수산화나트륨 용액에서 합성한 후 0.1 M 염산 용액 처리와 소결 공정을 통하여 즉, Fig. 1(b)의 방법으로 얻어진 나노튜브형 TiO<sub>2</sub>의 XRD patterns을 보여주고 있다. 나노튜브형 TiO<sub>2</sub>의 주 피크의 아나타제(anatase) 상이 보여진다. 하지만, 3 M 수산화나트륨 용액으로 제조한 나노튜브형 TiO<sub>2</sub>의 XRD pattern인 Fig. 2(a)에서는 루타일(rutile) 상이 작게 나타나고, 5 M 수산화나트륨 용액인 Fig. 2(b)에서는 브루카이트(brookite) 상이 나타난다. 아나타제 (101) 피크의 FWHM(full-width at half-maximum)값은 3 M 수산화나트륨에서 0.421이고 5 M 수산화나트륨 용액에서 0.589로 5 M 수산화나트륨 용액에서 제조된 나노튜브가 더 큰 값을 가지게 된다. 원료 물질인 P25 입자는 결정성을 띄고 있는 반면 나노튜브는 결정성이 보이지 않는다. 따라서 3 M NaOH 농도는 나노튜브를 형성하기에 낮은 농도이므로 결정성이 크게 나타난 결과들과[20-22] 유사하다.

Fig. 2의 XRD 특성을 갖는 나노튜브형 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 닥터 브레이드 법으로 제조한 다공성막의 SEM micrograph를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a), (b)와 (e)는 3 M 수산화나트륨 용액에서 합성된 나노튜브 TiO<sub>2</sub> 물질을 사용하여 제작된 다공성막의 표면과 단면 그림으로 Fig. 3(a)에서 많은 균열과 크기가 수십  $\mu\text{m}$ 인 응집이 존재하는 것을 볼 수 있으며, Fig. 3(a)를 확대한 그림 Fig. 3(b)에서 입자의 크기가 20~30 nm인 원형의 입자가 조밀하게 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한, Fig. 3(a), (b)의 단면인 Fig. 3(e)에서도 표면과 같이 균열이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 5 M 수산화나트륨

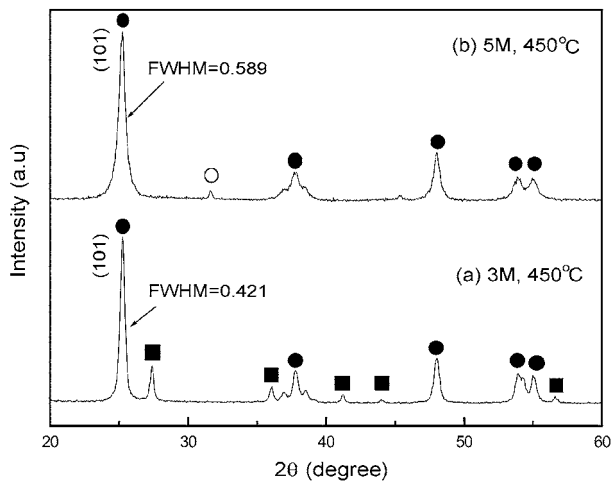


Fig. 2. XRD patterns of nanotubular  $\text{TiO}_2$  materials treated with 0.1 M HCl solution and calcined at  $450^\circ\text{C}$  for 1 hr, which is obtained from sodium titanate nanotube synthesized at different concentration of NaOH solution at  $150^\circ\text{C}$  for 48 hr: (a) 3 M NaOH, (b) 5 M NaOH (● Anatase, ■ Rutile and ○ brookite).

용액에서 합성된 나노튜브형  $\text{TiO}_2$  물질을 사용하여 제작한 다공성막의 표면인 Fig. 3(c)에서는 균열이 존재하지 않으며 입자들 간의 응집이 적게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 확대한 그림 Fig. 3(d)에서 10~20 nm 원형의 입자가 두께가 10~20 nm인 나노튜브와 함께 공존하며, 나노튜브 위에 가지런히 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 본 연구팀이 앞서서 연구한 연구 결과[19, 23]로 10 M NaOH를 이용하여 제조한 경우 미세구조를 FESEM과 TEM으로 조사한 결과 나노튜브의 직경은 약 10 nm, 길이는 약 200 nm인 Fig. 3(d)와 유사한 티타니아 나노튜브임을 확인할 수 있었다. Fig. 3(f)에서도 균열이 존재하지 않는 것을 볼 수 있으며 3 M 수산화나트륨 용액에서 합성된 단면(Fig. 3(e))과 비교하면 매끄러운 표면임을 확인할 수 있다. Fig. 3의 결과를 통하여 수산화나트륨 용액의 농도가 수소화 티탄염 나노튜브의 형성 및 결정성에 영향을 주며 5 M 수산화나트륨 용액에서 나노튜브를 형성한 것으로 생각된다.

Fig. 3의 나노튜브  $\text{TiO}_2$  다공성막을 이용하고 제조된 염료감응형

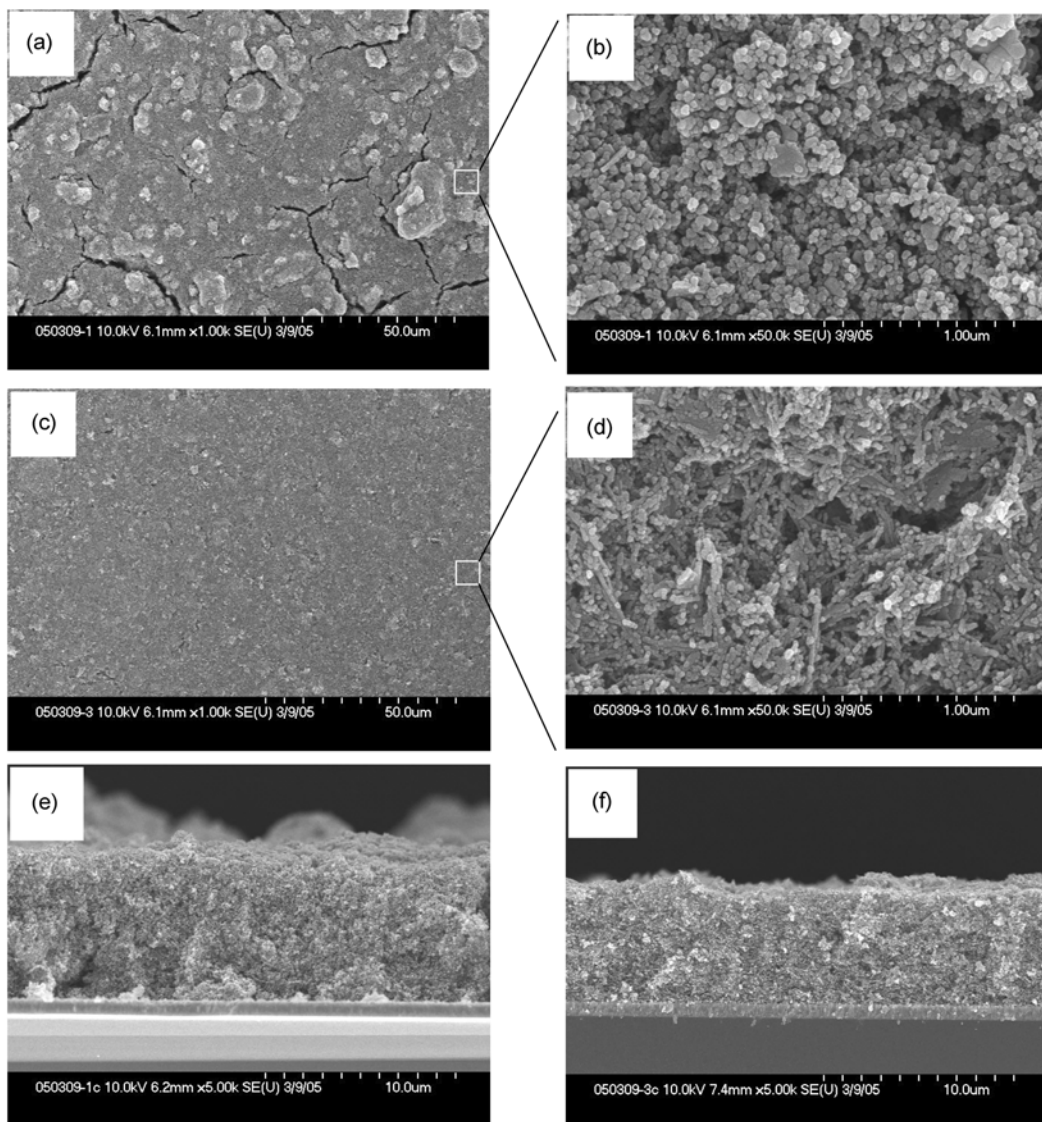


Fig. 3. FE-SEM images of various  $\text{TiO}_2$  films prepared by nanotubular  $\text{TiO}_2$  (anatase) materials. 3 M NaOH(a, b) and 5 M NaOH (c, d). Cross-section images of 3 M NaOH(e) and 5 M NaOH(f).

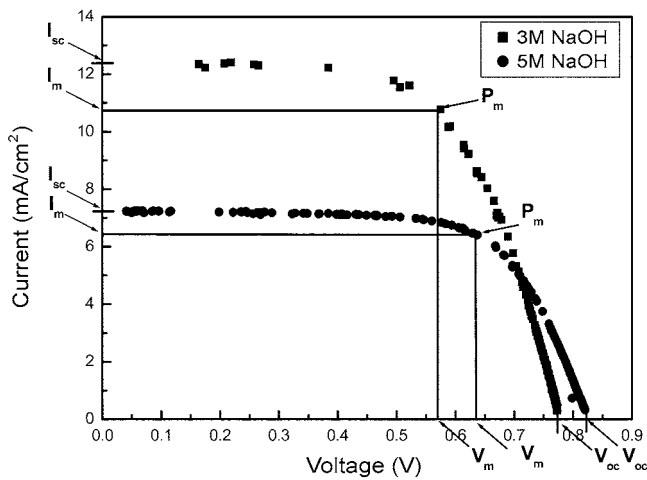


Fig. 4. I-V curves of two types TiO<sub>2</sub> films prepared by anatase phase nanotubular TiO<sub>2</sub> materials at 3 M NaOH and 5 M NaOH solution.

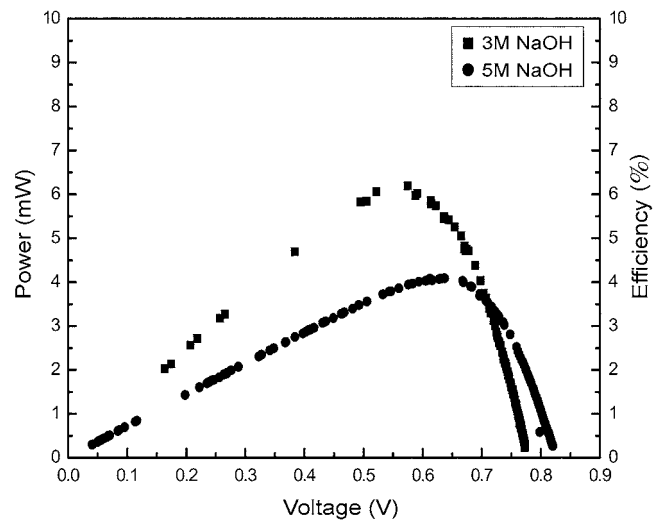


Fig. 5. Power-V curves of two types TiO<sub>2</sub> films prepared by anatase phase nanotubular TiO<sub>2</sub> materials at 3 M NaOH and 5 M NaOH solution.

태양전지의 전류-전압 특성을 Fig. 4에서 수산화나트륨 용액의 농도 변화에 따라 보여주고 있다. 3 M과 5 M 수산화나트륨 용액으로 제조한 태양전지의 개방전압( $V_{OC}$ )은 각각 0.77 V와 0.82 V이며, 단락 전류( $I_{SC}$ )는 각각 12.41 mA/cm<sup>2</sup>와 7.25 mA/cm<sup>2</sup>임을 보여준다. Fig. 4를 전력-전압 곡선으로 나타내어 Fig. 5에 나타내었다. 3 M과 5 M 수산화나트륨 용액으로 제조한 태양전지의 최대 전력( $P_m$ )은 각각 5.7 mW와 4 mW이고 이때 전압( $V_m$ )과 전류( $I_m$ ) 값은 각각 0.55 V, 10.3 mA/cm<sup>2</sup>이고 0.67 V, 6.1 mA/cm<sup>2</sup>로 나타나고 있다. 최대 전력 값이 3 M NaOH 농도에서 제조된 나노튜브형 TiO<sub>2</sub>에서 보다 크게 나타나는 이유는 나노입자 사이의 전하이동성이 나노튜브보다 더 좋기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4과 5에서 거론한 염료감응형 태양전지의 광전지 특성을 Table 1에서 보여주고 있다. 수산화나트륨 용액의 농도가 3 M에서 5 M로 증가함에 따라서 전극의  $V_{OC}$ 는 0.77 V에서 0.82 V로 증가하게 된다. 그러나 태양에너지 전환효율은 수산화나트륨 용액의 농도가 3 M에서 5 M로 증가함에 따라서 6.19%에서 4.09%로 감소한

Table 1. Photovoltaic performance of DSCs fabrication with 3 M, 5 M NaOH concentration and Ru-dye

Conditions	$V_{OC}$ (V)	$I_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
3 M, 450 °C	0.77	12.41	64.49	6.19
5 M, 450 °C	0.82	7.25	68.69	4.09

다. 이 또한 위의  $P_m$  값과 같은 경향으로 태양전지의 저항이 증가하여 전하이동성이 감소하게 되어 태양에너지 전환효율에 작아지게 되는 것으로 사료된다.

### 3-2. TiO<sub>2</sub> 나노입자

Fig. 6은 수소화 티탄염 나노튜브를 전구체로 하여 가수열분해법에 의해 합성된 즉 Fig. 1(a)의 방법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 SEM과 TEM micrograph를 보여 주고 있다. Fig. 6(a)는 Fig. 3(b)와

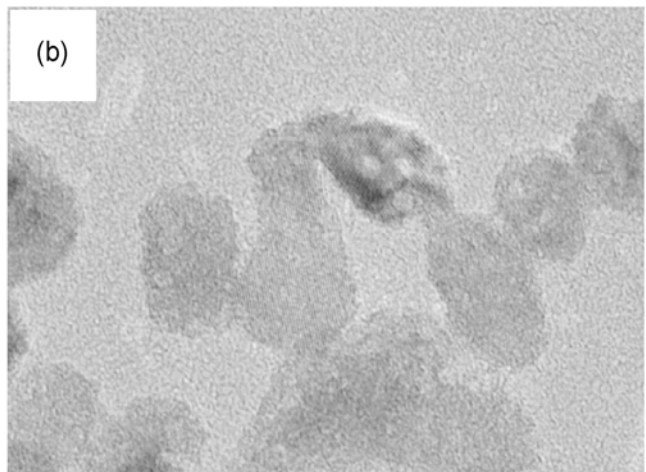
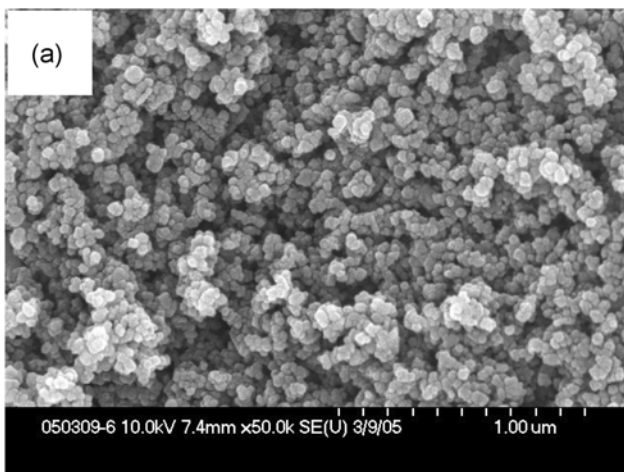


Fig. 6. (a) FE-SEM images, (b) TEM image of nanotubular TiO<sub>2</sub>(anatase) particles synthesized hydrothermal treatment with 0.1 M HCl solution at 180 °C for 24 hr.

같이 원형의 입자이며 Fig. 3(b) 보다 미세하고 응집입자가 없는 것으로 나타나고 있다. Fig. 6(b)를 통하여 직경  $\sim 10$  nm인  $\text{TiO}_2$  나노입자의 선명한 모습을 볼 수 있다.

Fig. 7는 Fig. 6에서 얻어진 즉, 가수열분해 처리에 의해 얻어진 나노입자를 닥터 브레이드 방법과  $450^\circ\text{C}$ 에서 30분간의 소결 처리 함으로써 제작된  $\text{TiO}_2$  다공성막의 XRD 패턴과 SEM 사진을 보여 주고 있다. Fig. 7(a)는 투명 전도성 물질인 FTO 유리 기판의 XRD 패턴이다. 소결하지 않은 시편인 Fig. 7(c)에서 나타나는 브루카이트 상과 루타일 상이  $450^\circ\text{C}$ 에서의 소결 공정으로 합성된  $\text{TiO}_2$  나노입자인 Fig. 7(b)에서는 사라지고 브루카이트 상이 조금 있지만 거의 아나타제 상만 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한, Fig. 7(d)은 소결 공정을 통하여 제조된 다공성막의 표면에 아무런 Fig. 5(a)와는 달리 균열이 없음을 보여 주지만 여전히 입자의 응집현상을 확인할 수 있다. Fig. 7(e)는 단면 SEM 사진으로 균열이 없는 것을 볼 수 있다.

Fig. 8은 아나타제 상인  $\text{TiO}_2$  나노입자로 제조된 다공성막의 광전류밀도, 전류-전압 곡선과 전력-전압 곡선을 보여 주고 있다. 닥터 브레이드 방법과 소결 공정에 의해 제작된 아나타제 상의  $\text{TiO}_2$  나노입자 다공성막의  $V_{OC}$ 와  $I_{SC}$ 는  $0.81$  V와  $18.29$   $\text{mV}/\text{cm}^2$  값을 가지게 된다. 또한,  $P_m$ 은  $7.87$   $\text{mW}$ 이고 이때  $V_m$ 과  $I_m$  값은 각각  $0.52$  V,

$16.0$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 나타났다. 또한, FF와 태양에너지 전환효율 ( $\eta$ )은 각각  $66.95\%$ 와  $8.07\%$  값을 가지게 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 작용물질로서 티타니아 나노튜브와 나노입자를 사용하여 염료감응형 태양전지를 제작하였다. 나노튜브와 나노입자를 제조하는 공정에서 NaOH 용액의 농도를 각각  $3$  M NaOH과  $5$  M NaOH로 변화시켰으며, 이때 얻어진 아나타제 상인  $\text{TiO}_2$ 를 닥터 브레이드 방법과  $450^\circ\text{C}$ 의 소결 공정을 이용하여 다공성막으로 제조하였다. 이 다공성막을 사용하여 제작된 염료감응형 태양전지의 광전지적 특성을 측정하였다. 그 결과  $3$  M 수산화나트륨에서 합성된  $\text{TiO}_2$  나노튜브를 다공성막으로 사용한 염료감응형 태양전지의  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$  값은 각각  $0.77$  V와  $12.41$   $\text{mV}/\text{cm}^2$  값을 갖는다. 또한, FF와 태양에너지 전환 효율( $\eta$ )은  $66.49\%$ 와  $6.19\%$  값을 갖게 된다. 반면에  $5$  M 수산화나트륨에서 합성된  $\text{TiO}_2$  나노튜브 다공성막을 사용한 염료감응형 태양전지의 경우 광운반자의 감소와  $\text{TiO}_2$  나노튜브 다공성막과 FTO 기판과의 접촉력이 감소하여 광전지적 특성이 감소하게 된다. 본 연구에서 사용된 작용물질의 다른 형태인  $\text{TiO}_2$ (anatase) 나노입자는 수소화 티탄염 나노튜브를 전구체로 사용하여 가수열분

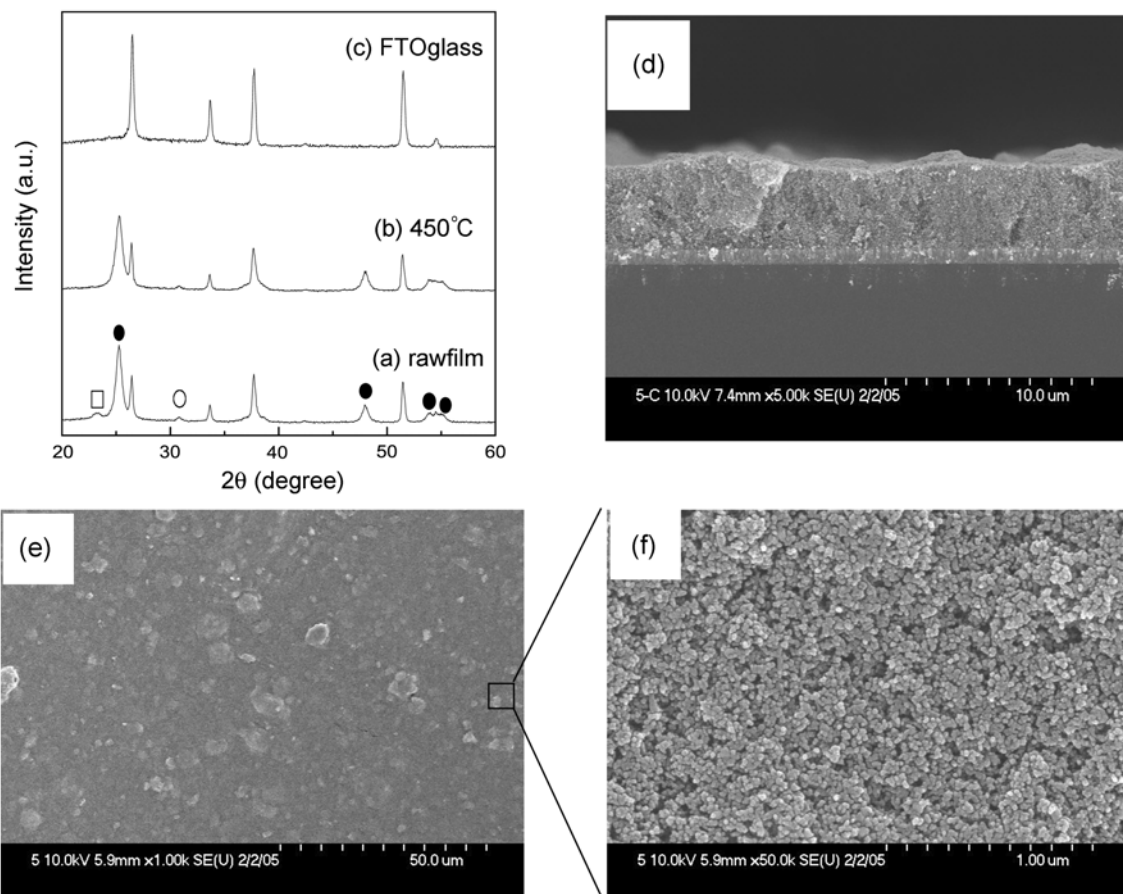


Fig. 7. XRD patterns and FE-SEM images of  $\text{TiO}_2$  films prepared by nanostructured  $\text{TiO}_2$ (anatase) particles synthesized hydrothermal treatment with  $0.1$  M HCl solution at  $180^\circ\text{C}$  for  $24$  hr as a function of calcination temperature. XRD patterns (a) FTO glass, (b) nanoparticle  $\text{TiO}_2$  calcined at  $450^\circ\text{C}$  for  $1$  hr, (c) mesoporous coating of room temperature, (d) Cross-section image (e,f) Surface image of nanoparticle  $\text{TiO}_2$  calcined at  $450^\circ\text{C}$  for  $1$  hr, (●) Anatase, (○) brookite, and (□) PEG)

## 참고문헌

- O'Regan, B. and Grätzel, M., "A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized TiO<sub>2</sub> Films," *Nature*, **353**, 737-740(1991).
- Grätzel, M., "Photoelectrochemical Cells," *Nature*, **414**, 338(2001).
- Hara, K., Tachibana, Y., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Sugihara, H. and Arakawa, H., "Dye-sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells Based on Novel Coumarin Dyes," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **77**(1), 89(2003).
- Qiu, F. L., Fisher, A. C. and Walker, A. B., "The Distribution of Photoinjected Electrons in a Dye-sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cell Modelled by a Boundary Element Method," *Electrochemistry Communications*, **5**(8), 711-716(2003).
- Nguyen, T.-V., Lee, H.-C. and Yang, O.-B., "The Effect of Pre-thermal Treatment of TiO<sub>2</sub> Nano-particles on the Performances of Dye-sensitized Solar Cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *In Press, Corrected Proof*, Available online 11 July(2005).
- Park, N. G., "Dye-sensitized Solar Cell," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(3), 268(2004).
- Kim, K. Y., Lee, K. Y., Kwon, O. K., Shin, D. M., Sohn, B. C. and Choi, J. H., "Size Dependence of Electroluminescence of Nanoparticle (rutile-TiO<sub>2</sub>) Dispersed MEH-PPV Films," *Synthetic Metals*, **110-112**, 207-211(2000).
- Houzuil, T., Saito, N., Kudo, A. and Sakata, T., "Electroluminescence of TiO<sub>2</sub> Film and TiO<sub>2</sub>:Cu<sup>2+</sup> Film Prepared by the Sol-gel Method," *Chemical Physics Letters*, **254**(1-2), 109-113(1996).
- Na, Y. S., Song, S. K. and Park, Y. S., "Photocatalytic Decoloration of Rhodamine B by Immobilized TiO<sub>2</sub>/UV in a Fluidized-bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(2), 196-200(2005).
- Nam, W. S. and Han, G. Y., "A Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Prepared by the Hydrothermal Method," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(1), 180-184(2003).
- Lee, Y. G., Lee, T. G. and Kim, W. S., "Comparison of the Mercury Removal Efficiency Using TiO<sub>2</sub> Powder under Various Light Source," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(1), 170-175 (2005).
- Kwon, T. R., Roo, W. H., Lee, C. W. and Lee, W. M., "Preparation of Wall Paper Cated with Modified TiO<sub>2</sub> and their Photocatalytic Effects for Removal of NO in Air," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(1), 1-8(2005).
- Li, Y., Hagen, J., Schaffrath, W., Otschik, P. and Haarer, D., "Titanium Dioxide Films for Photovoltaic Cells Derived from a Sol-gel Process," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **56**(2), 167-174(1998).
- Kambe, S., Murakoshi, K., Kiramura, T., Wada, Y., Yanagida, S., Komirami, H. and Kera, Y., "Mesoporous Electrodes having tight Agglomeration of Single-phase Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystallites: Application to Dye-sensitized Solar Cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **61**(4), 427-441(2000).
- Uchida, S., Chiba, R., Tomiha, M., Masaki, N. and Shirai, M., "Application of Titania Nanotubes to a Dye-sensitized Solar Cell," *Electrochemistry*, **70**(6), 418(2002).
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. and Nihara, K., "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, **14**, 3160(1998).
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. and Nihara, K., "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing," *Advanced Materials*, **11**(15), 1308(1999).

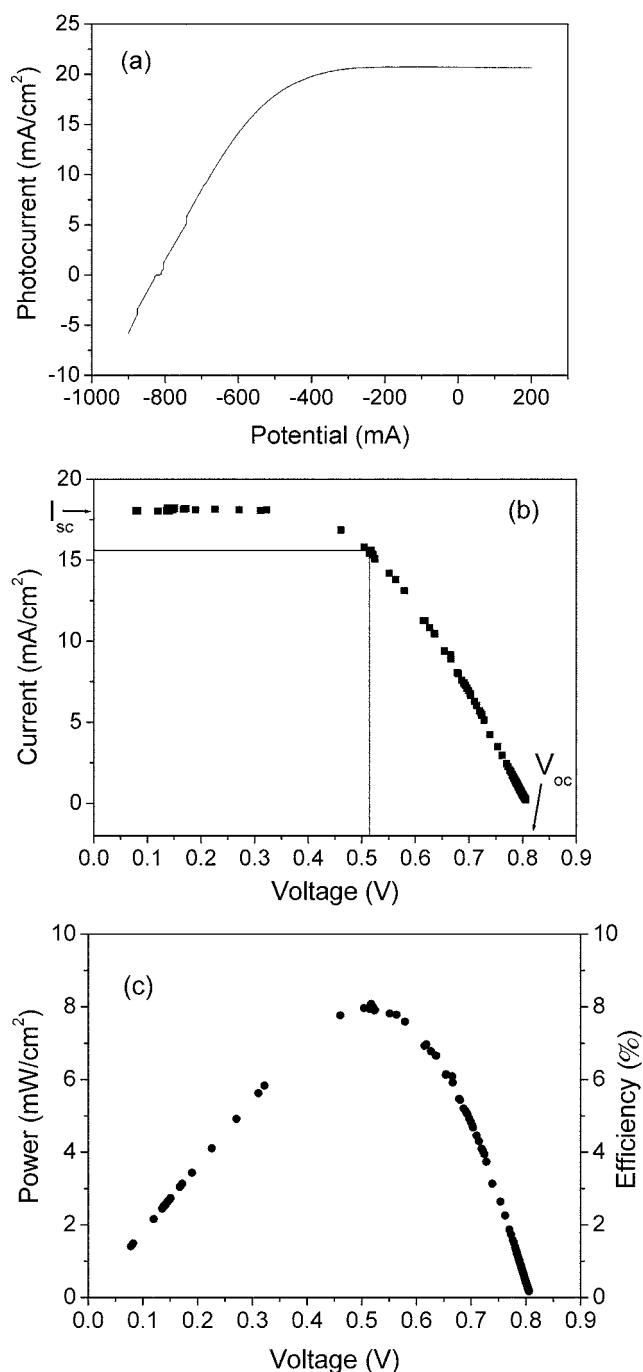


Fig. 8. (a) Photocurrent, (b) I-V curve, (c) Power-V curve of TiO<sub>2</sub> film prepared by nanostructured TiO<sub>2</sub> films prepared by nanostructured TiO<sub>2</sub>(anatase) particles synthesized hydrothermal treatment with 0.1 M HCl solution at 180 °C for 24 hr and calcination at 450 °C.

해법에 의해 합성하였다. 이 TiO<sub>2</sub>(anatase) 나노입자를 다공성막으로 사용하여 제작된 염료감응형 태양전지의 V<sub>oc</sub>, I<sub>sc</sub>, FF, 태양에너지 전환효율(η)은 각각 0.81 V, 18.29 mA/cm<sup>2</sup> 그리고 66.95%와 8.07%의 값을 갖는다. 이는 TiO<sub>2</sub>(anatase) 나노입자가 TiO<sub>2</sub>(anatase) 나노튜브에 비해 염료감응형 태양전지 응용에 더 높은 잠재력을 지니고 있다는 사실을 알 수 있다.

18. Godbole, V. P., Kim, G. S., Dar, M. A., Kim, Y. S., Seo, H. K., Khang, G. and Shin, H. S., "Hot Filament Chemical Vapor Deposition Processing of Titanate Nanotube Coatings," *Nanotechnology*, **16**(8), 1186(2005).
19. Godbole, V. P., Kim, Y. S., Kim, G. S., Dar, M. A. and Shin, H. S., "Synthesis of Titanate Nanotubes and Its Processing by Different Methods," *Electrochimica Acta*(in accepted).
20. Seo, D. S., Lee, J. K. and Kim, H., "Preparation of Nanotube-shaped  $\text{TiO}_2$  Powder," *Journal of Crystal Growth*, **229**, 428-432 (2001).
21. Seo, D. S., Lee, J. K., Lee, E. G. and Kim, H., "Effect of Aging Agents on the Formation of  $\text{TiO}_2$  Nanocrystalline Powder," *Materials Letters*, **51**, 115-119(2001).
22. Chen, Y. F., Lee, C. Y., Yeng, M. Y. and Chin, H. T., "Preparing titanium Oxide with Various Morphologies," *Materials Chemistry and Physics*, **81**, 39-44(2003).
23. Kim, G. S., Godbole, V. P., Kim, Y. S., Seo, H. K. and Shin, H. S., "Sodium Removal from Titanate Nanotubes in Electrodeposition Process," *Electrochemistry Communications*(in accepted).