

염료감응형 태양전지 광전류 향상을 위한 TiO₂ 광전극 제작방법에 관한 연구

백형렬, 한정희, 박경희, 구활본
전남대학교

A study on the method of manufacturing TiO₂ photoelectrode for improving the photocurrent of dye-sensitized solar cells

Hyung-Ryul Baek, Zhen-Ji Han, Kyung-Hee Park, Hal-Bon Gu
Chonnam University.

Abstract : We manufactured photoelectrode of dye-sensitized solar cells (DSC) by using three methods such as squeeze method, spray method, and combination method (squeeze method first, spray method second). We examined how the morphology of an electrode's surface, the pore between particles, and condensation have an effect on an open-circuit voltage, photocurrent, fill factor, and energy conversion efficiency. Open-circuit voltage of dye-sensitized solar cells manufactured by using three methods is about 0.66V when the photoelectrode of the three DSCs is about 5 μ m thick. Photocurrent and fill factor and conversion efficiency of DSC manufactured by using squeeze method is 18.5 and 34 and 7.8, respectively. Photocurrent and fill factor and conversion efficiency of DSC manufactured by using spray method is 3.62 and 62 and 2.8, respectively. Photocurrent and fill factor and conversion efficiency of DSC manufactured by using combination method is 10.7 and 46 and 5.9, respectively. In conclusion, we find that the combination method is better than the other two methods in such respects as energy conversion efficiency and fill factor.

Key Words : Dye-Sensitized Solar Cells, 광전류, 스퀴즈, 스프레이법

1. 서 론

염료감응형 태양전지는 반도체 접합 태양전지와는 달리 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기화학적 태양전지로서 다공질 TiO₂ 전극막, 태양광 흡수용 염료 고분자, 전해질, 상대전극으로 구성되어 있다[1][2]. DSC는 TiO₂ 광전극의 표면적을 증가시키는 기술이 중요하다. 태양광의 흡수량은 염료 고분자가 코팅된 반도체의 표면적이 넓을수록 크게 된다. 그래서 보통 15~30nm의 입자 크기의 다공도가 높은 TiO₂를 이용하여 광전극을 만든다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 제고하게 되는 단점도 가지고 있다.

본 논문에서는 TiO₂ 광전극을 스퀴즈 방법에 의해 제작한 경우와 스프레이 방법에 의해 제작한 경우, 먼저 스퀴즈 방법에 의해 FTO 전도성 유리기판에 코팅한 위에 스프레이 방법을 실시한 방법(조합방법)에 의해 제작한 경우의 TiO₂광전극의 광전류를 비교 분석하여서 염료감응형 태양전지의 에너지 변환 효율 및 특성을 조사하였다.

2. 실험

TiO₂ 분말은 TTIP(Titanium(IV)isopropoxide, Junsei)를 수열법에 의해 나노입자 크기의 아나타제 TiO₂를 합성하였으며, 합성된 TiO₂ 분말과 Polyethylene glycol, 아세틸 아세톤, H₂O, triton X-100을 이용하여 기존의 광전극 제작 방식[3]에 따라 페이스트를 제작하였다. 제조된 TiO₂ 페

이스트는 FTO(F-doped SnO₂) 전도성 유리기판 (표면저항 9.0 Ω/\square , ASAHI GLASS) 위에 10mm \times 10mm 크기로 스퀴즈 방법과 스프레이 방법으로 약 5 μ m두께의 TiO₂ 광전극을 제작하였다. 이렇게 제작된 TiO₂ 광전극은 슬러리에 포함된 유기물을 제거하고 입자사이의 necking 형성을 위해 air 분위기에서 5 $^{\circ}$ C/분의 승온율로 470 $^{\circ}$ C까지 올린 후 30분간 열처리하였다. 소결된 TiO₂ 광전극은 에탄올에 용해된 *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium (Ruthenium 535 bis-TBA, Solaronix사)를 실온에서 24시간 침지시켜 염료를 흡착시켰다.

상대전극은 FTO 전도성 유리기판 위에 반사도가 좋은 Pt-Catalyst (Solaronix사)를 스크린 프린팅하여 400 $^{\circ}$ C에서 30분간 소결하여 제조하였다. 염료가 흡착된 TiO₂ 광전극은 hat melt를 이용하여 상대전극과 샌드위치형으로 접합하고 미세구멍을 통해서 요오드 이온을 함유하는 전해질을 주입한 다음, 입구를 Amosil로 봉입하고 단위 셀 염료감응형 태양전지를 만들었다[4].

TiO₂ 광전극의 표면에 분포된 입자의 크기와 입자사이의 공극은 Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM, S-4700, Japen)을 통해 관찰하였으며, 단락전류(short-circuit photocurrent, I_{sc})와 개방전압(Open-circuit voltage, Voc) 그리고 에너지변환 특성은 1000W Xe Arc Lamp와 AM1.5 filter가 장착된 Solar Simulator System (Thermo-Orial, USA)을 이용하여 광전극 제작 방법에 따른 변화 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 검토

TiO₂ 광전극의 제작 방법에 따른 표면 형상을 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)는 스퀴즈 방법에 의해 광전극, 그림 1(b)는 스프레이 방법에 의해 광전극, 그림 1(c)는 스퀴즈와 스프레이의 조합방식에 의한 광전극의 FE-SEM 사진이다. 스퀴즈 방법에 의해 제작된 광전극의 경우 입자들이 조밀하게 분포하고 입자 사이의 포화가 적당하여 염료의 흡착이 포화사이로 적절히 형성되어서 광전류의 향상을 기대할 수 있다. 스프레이 방법을 이용한 경우 입자 사이의 공극이 크게 형성되어 염료의 흡착에는 유리하나 입자사이의 necking의 정도가 적어 광전류 값이 적을 것으로 판단된다.

태양전지의 변환효율 η 는 입사광 에너지(54mW/cm²)에 대해 출력이 나타나는 최대 전력 에너지의 비율로 나타낸다. 태양전지의 곡선인자 FF는 개방전압(Voc)과 단락전류(Isc)의 곱에 대한 출력의 비로 정의된다.

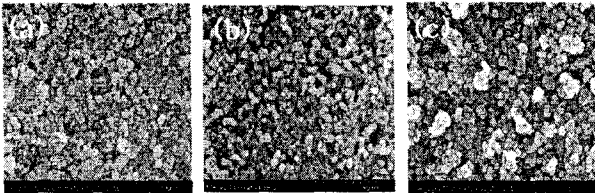


그림 1. (a) 스퀴즈법에 의한 광전극 (b) 스프레이법에 의한 광전극 (c)스퀴즈와 스프레이의 조합방식에 의한 광전극의 FE-SEM 사진

DSSC 광전극이 TiO₂의 코팅방법에 따른 에너지 변화 효율을 비교하기 위해 DSSC를 제작하여 그림 3과 같이 전류-전압 특성곡선을 나타내었다.

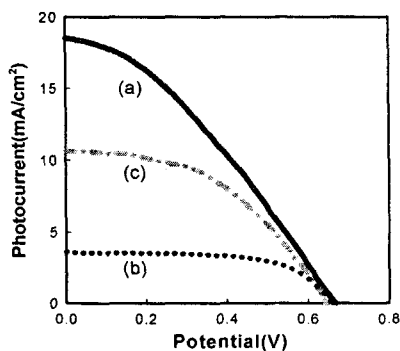


그림 2. 광전극 제작 방법에 따른 전압-전류 곡선: (a) 스퀴즈법 (b) 스프레이법, (c) 스퀴즈와 스프레이 조합방법.

그림 2의 결과를 광전극 제작방법에 따라 DSC의 FF와 η 를 계산하여 표1에 나타내었다. 스퀴즈 방법에 의해 DSC를 제작하였을 때 Voc는 0.66(V)였으며, Isc는 높으나 FF가 떨어져 높은 Isc에 비해 변환효율은 높은 편이 아닌 것을 확인할 수 있다. 스퀴즈방법에 의한 TiO₂ 광전극은

FE-SEM자료에서 확인할 수 있듯이 입자사이의 적당한 공극으로 인한 염료의 흡착이 광전류의 향상을 가져온 것으로 생각된다. 또한 스프레이 코팅방법은 Voc는 차이가 없으나 FF가 크게 나타났다. 높은 FF에 비해 Isc가 낮아서 에너지 변환효율은 낮게 나타났고, 그 이유는 스퀴즈 방법에 의한 코팅보다 스펀지처럼 생긴 많은 다공성막을 형성하지만 necking이 어렵기 때문으로 생각된다. 스프레이 코팅 방법에서는 염료의 흡착량이 많아 높은 Isc가 예상되지만 낮은 이유는 FTO Glass 위에 TiO₂의 최적 접착력을 확보하지 못한 이유 인 것으로 사료된다. 스퀴즈로 코팅 후 스프레이 방법을 이용한 조합방법의 경우 스퀴즈 방법의 입자사이의 적절한 공극과 조밀한 입자사이의 necking의 장점과 스프레이 코팅 방법의 많은 다공성막 형성이 높은 FF가 얻어졌다. 따라서 차후 조합방법을 이용한 광전극의 제작은 염료감응형 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는 다른 제작방법으로 기대할 수 있다.

표 1. 코팅방법에 따른 셀의 광전변환 특성

코팅 방법	Voc(V)	Isc (mA/cm ²)	η (%)	FF(%)
(a) 스퀴즈방법	0.67	18.5	7.8	34
(b) 스프레이방법	0.66	3.62	2.8	62
(c) 조합방법	0.64	10.7	5.9	46

4. 결론

본 연구에서는 TiO₂ 광전극의 제작 방법에 따른 염료감응형 태양 전지의 광전특성을 비교 평가하고자 하였다. FE-SEM을 통해 스퀴즈 방법과 스프레이 방법을 이용하여 제작된 광전극의 표면 형상으로부터 입자사이 necking, 공극, 입자 크기 및 응집 정도 등을 비교하여 광전 특성에 미치는 영향을 조사해 본 결과, 스퀴즈와 스프레이 조합방법에 의해 제작된 광전극의 경우 스퀴즈법의 높은 Isc를, 스프레이 방법의 높은 FF를 상호 보완하면 개선된 최적의 값을 기대할 수 있을 것으로 확인하였다.

감사의 글

전남대학교 고품질 전기전자부품 및 시스템 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음.

참고 문헌

- [1]. 박경희, 김태영, 백형렬, 구활분, 김승재, 조성용 "SUS 기판을 이용한 염료감응형 태양전지용 백금 상대전극의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 추계 학술대회 논문집, vol.18, p262~263, 2005.
- [2]. M. Gratzel, "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p.171, 2000
- [3]. X. Fang, T. Ma, M. Akiyama, G. Guan, S. Tsunematsu, E. Abe, Thin Solid Films, Vol. 472, p242, 2005
- [4]. <http://www.solaronix.com/products/DSC/Instructions.html>