

## 염료감응형 태양전지의 착색 특성 개선 연구

서 현웅<sup>1)</sup>, 김 미정<sup>2)</sup>, 손 민규, 이 경준, 홍 지태, 김 희제<sup>3)</sup>

### A Study on the Improvement of Coloring in Dye-sensitized Solar Cell

Hyunwoong Seo, Mijeong Kim, Minkyu Son, Kyoungjun Lee Jitae Hong and Heeje Kim

**Key words** : Dye-sensitized Solar Cell(염료감응형 태양전지), Electric field effect(전계효과), Dye-absorption(염료 흡착), Coloring(착색)

**Abstract** : In this study, we have attempted a new method to enhance the coloring of dye on the TiO<sub>2</sub> surface in the dye sensitized solar cell. In the conventional coloring process in a dye sensitized solar cells, dye is absorbed by the covalent bond between TiO<sub>2</sub> and dye molecule while the photo-electrode coated with TiO<sub>2</sub> layer is soaked in dye solution for about 12~24 hours. But this process takes long time, so we have researched more effective and faster way than the conventional process by applying electric field. Three kinds of electric power such as direct voltage, alternating voltage and pulse voltage were applied to the transparent conducting oxide during the coloring process. As a result, we achieved improved power, fill factor and efficiency of dye-sensitized solar cell in case of applying direct voltage and pulse voltage. In contrast, alternating voltage tend to reduce the dye adsorption on the TiO<sub>2</sub> surface and hence the efficiency. We measured the absorption spectra of dye by UV-VIS spectrophotometer before and after soaking the TiO<sub>2</sub> in the dye and found no characteristic change in the dye was observed. In this study, we researched on shortening time of coloring process which spent much time in the whole process.

### 1. Introduction

최근 세계 태양광 발전 시장은 연간 30% 이상의 고도 성장률을 기록하며 급격한 확장을 하고 있다. 많은 종류의 태양전지 중에서도 결정질 실리콘(Si) 태양전지가 압도적으로 시장을 점유하고 있지만 최근 원자재 부족에 따른 원가 상승과 복잡한 공정, 태양광 추적 시스템의 필요 등으로 인해 경제성의 한계에 다다른 상태이다. 이에 따라 태양전지의 경제성 한계를 극복하기 위해 염료감응형 태양전지(DSC: Dye-sensitized Solar Cell)가 그 대안으로 제시되고 있다.<sup>(1-3)</sup> DSC는 나노기술을 적용함으로써 높은 표면적을 이용한 효율 증가는 물론 태양광 입사각에도 덜 민감하게 반응해 부가적인 시스템을 필요로 하지도 않는다. 또, 이론상의 효율도 33%로서 실용효율에 도달한다면 미래의 태양전지 시장을 지배할 것으로 기대된다.

DSC는 광합성 원리를 기초로 하는 샌드위치 구조로 투명전극, 나노입자의 다공질 TiO<sub>2</sub>, 염료고분자층으로 구성된 광전극과 투명전극과 백금(Pt)층으로 구성된 상대전극, 그리고 두 전극 사이를 산

화환원용 전해질 용액으로 채우고 있는 형태이다. 태양광이 전지에 입사되면 염료고분자가 에너지를 흡수해 여기함으로써 전자를 방출해 기전력을 발생시키는 원리로 동작한다.<sup>(4, 5)</sup> DSC 연구는 전기, 화학, 재료, 금속 등의 분야가 복합적으로 섞인 것으로 TiO<sub>2</sub>의 타입이나 다공성 및 전도성에 관한 연구나 상대전극의 박막 재료에 대한 연구, 전자 방출이 용이하도록 하는 염료의 개발, 안전성을 높여 주는 고체 전해질의 개발, 대면적화를 위한 그리드 연구 등 고효율화, 실용화를 위한 연구가 계속되고 있다.<sup>(6, 7)</sup>

DSC의 기존 공정에서 가장 긴 시간을 차지하는

- 
- 1) 부산대학교 전자전기공학과  
E-mail : woong\_1980@pusan.ac.kr  
Tel : (051)510-2770 Fax : (051)513-0212
  - 2) 부산대학교 전자전기공학과  
E-mail : kmj\_0827@hanmail.net  
Tel : (051)510-2770 Fax : (051)513-0212
  - 3) 부산대학교 전자전기공학과  
E-mail : heeje@pusan.ac.kr  
Tel : (051)510-2364 Fax : (051)513-0212

공정은 12~24시간에 이르는 착색 공정이다. 비록 DSC의 제조 시간이 결정질 실리콘 태양전지에 비해 현재도 더 간단하고 더 짧은 것은 사실이지만, 제조 시간이 더 단축된다면 비용이나 생산성 면에서의 개선을 통해 실용화를 더 앞당길 수 있을 것이다.

따라서, 본 연구에서는 24시간에 달하는 착색공정의 시간을 단축시키고 좀 더 착색 효율을 높이기 위한 새로운 형태의 착색 방법을 시도했다. 기존 착색 공정의 경우, 24시간동안 염료 용액에 소성된 TiO<sub>2</sub>를 침착시킴으로써 TiO<sub>2</sub> 분자와 염료 분자 사이의 공유 결합력에 의해 자연 흡착되도록 하는 방법을 사용하고 있다. 이는 상당한 시간을 필요로 하기 때문에 우리는 좀 더 빠른 시간 내에 자연 흡착 이상의 효과를 낼 수 있는 방법을 연구했다. 우리는 염료의 착색 과정에 투명전극을 통해 전기를 가함으로써 형성되는 전기의 힘을 이용해 이온 상태인 염료 분자를 좀 더 빠르고 강하게 흡착시킬 수 있을 것이라 판단하고 TiO<sub>2</sub> 층이 형성된 투명전극에 DC, AC, Pulse 전압을 인가한 채 착색 공정을 실행했다.<sup>(8)</sup>

## 2. Experiment

광전극의 경우, 다공질 나노 크기의 균일 TiO<sub>2</sub> 입자를 투명전극(Transparent Conducting Oxide : TCO) 위에 프린팅하고 450°C에서 소성해서 다공질 구조를 형성한다. 그 후, N719 염료 (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tertbutylammonium, RuC<sub>58</sub>H<sub>86</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>)에 침착시키는 과정에서 TCO의 양단에 DC, AC, Pulse voltage를 인가한다. 1~4시간 동안 전계를 가한 후, 99.9% 에틸알콜(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)에 침지시켜 염료 고분자의 단분자층을 형성해 광전극을 완성한다. 상대전극의 경우, sand-blast 공정을 통해 pin-hole을 형성한 후 광전극과 동일한 투명전극 위에 Radio Frequency Magnetron Sputtering 방식을 이용해 2.8×10<sup>-3</sup> Torr, 100°C에서 150W의 RF sputter power를 인가해 Pt thin film을 형성한다. 위 방식을 통해 제조한 광전극과 상대전극을 Thermoplast hot-melt sealing sheet를 사용해 실링하고 pin-hole을 통해 redox electrolyte를 주입한 후 실링함으로써 염료감응형 태양전지를 완성한다.

본 실험에서는 3가지 테스트를 수행했다. 먼저, Solar Simulator를 이용해 표준 광원(1 sun, 100mW/cm<sup>2</sup>)하에서 셀의 특성을 측정했다. 상온에서 Source meter를 이용해 0V에서 약 0.8V까지 scanning해 각 셀의 I-V curve 및 data를 얻을 수 있었다. 그리고, UV-Vis spectrophotometer를 사용해 N719 snesitizer의 absorption spectra를 확인했다. 마지막으로 광전극의 염료 단분자층의 상태 차이를 물리적으로 살펴보고자 Photometer를 이용해 각각 셀의 transmittance를 비교해 보았다. 위의 실험을 통해 우리는 전계가 염료 solution에 미치는 영향과 착색과정에서 전계에 의해 셀이 얻는 효과, 그리고 출력특성 변화를 정확히 알아낼 수 있었다.

## 3. Result & Discussion

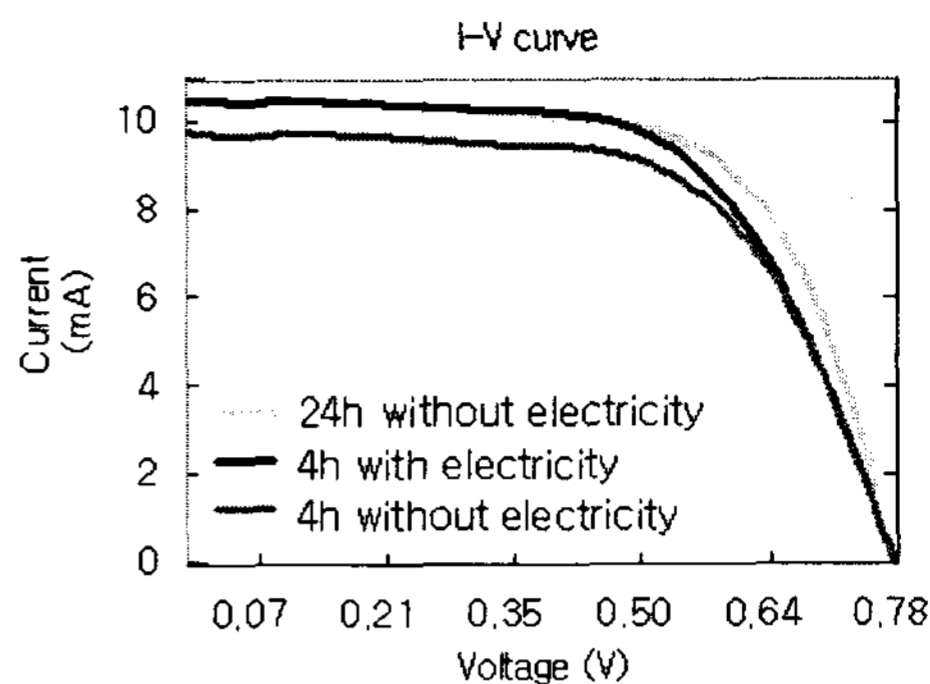


Fig. 1 The effect with & without electricity

본 실험에서는 착색 시간을 4시간으로 제한했다. 착색 시간이 긴 경우, 전기의 영향과 상관없이 TiO<sub>2</sub> 층에 염료 분자가 흡착하기에 충분해서 전계가 착색에 미치는 효과를 정확히 파악할 수 없기 때문이다. 이는 다음의 그래프를 통해 확인할 수 있다. 그림 1은 전계를 가하지 않은 상태로 4시간 및 24시간동안 염료에 담가두어 착색한 DSC와 DC 5V를 인가한 상태로 4시간동안 착색한 DSC의 I-V curve이다. 전계를 가하지 않은 채 4시간동안 착색한 DSC의 경우, short circuit current (I<sub>sc</sub>)와 fill factor (FF) 면에서 24시간동안 착색한 DSC에 비해 낮은 결과를 나타내었다. 즉, 4시간이라는 착색 시간이 기존 DSC 제작공정상에서는 충분하지 않음을 나타내고 있다. 그러나, 전계를 가한 채 4시간동안 착색한 DSC의 경우, 전계를 가하지 않은 채 24시간동안 착색한 DSC와 비슷한 결과를 나타내었다. 즉, DSC의 착색공정에 있어서 전계가 착색시간을 크게 단축해준다는 사실을 알 수 있다.

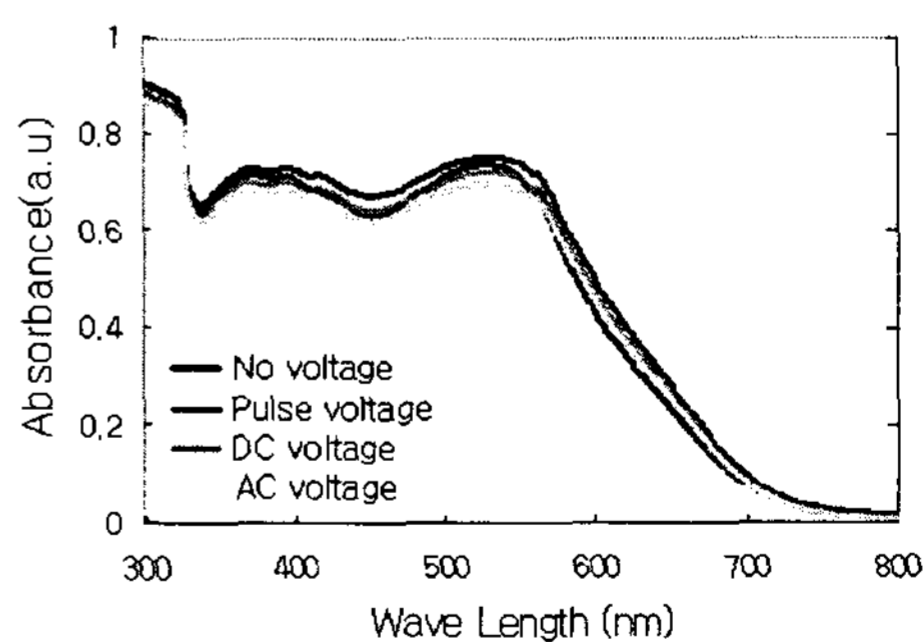


Fig. 2 Result of UV-Vis spectrophotometer

또, 본 실험에서는 전계에 의해 염료감응형 태양전지의 효율이 향상되더라도 염료 solution 내에서 염료 분자의 변형이나 파괴 등 화학적인 변화가 발생한다면 전기의 효과는 무의미해지기 때문에 UV-Vis spectrophotometer를 이용해 염료상태의 변화를 확인했다. 그 결과는 그림 2에 나타나 있다. 동일한 염료 용액에서 실험이 시작되었기 때문에 변화가 생긴다면 그것은 착색과정에서 발생한

차이라 판단할 수 있다. 그러나 AC, DC, Pulse를 가한 염료 모두가 전계를 가하지 않은 염료와 동일한 결과를 나타내었다. 즉, 착색과정에서 전계를 가한 전후로 염료의 화학적인 결합 상에 어떠한 변화도 없었다는 것을 증명한다.

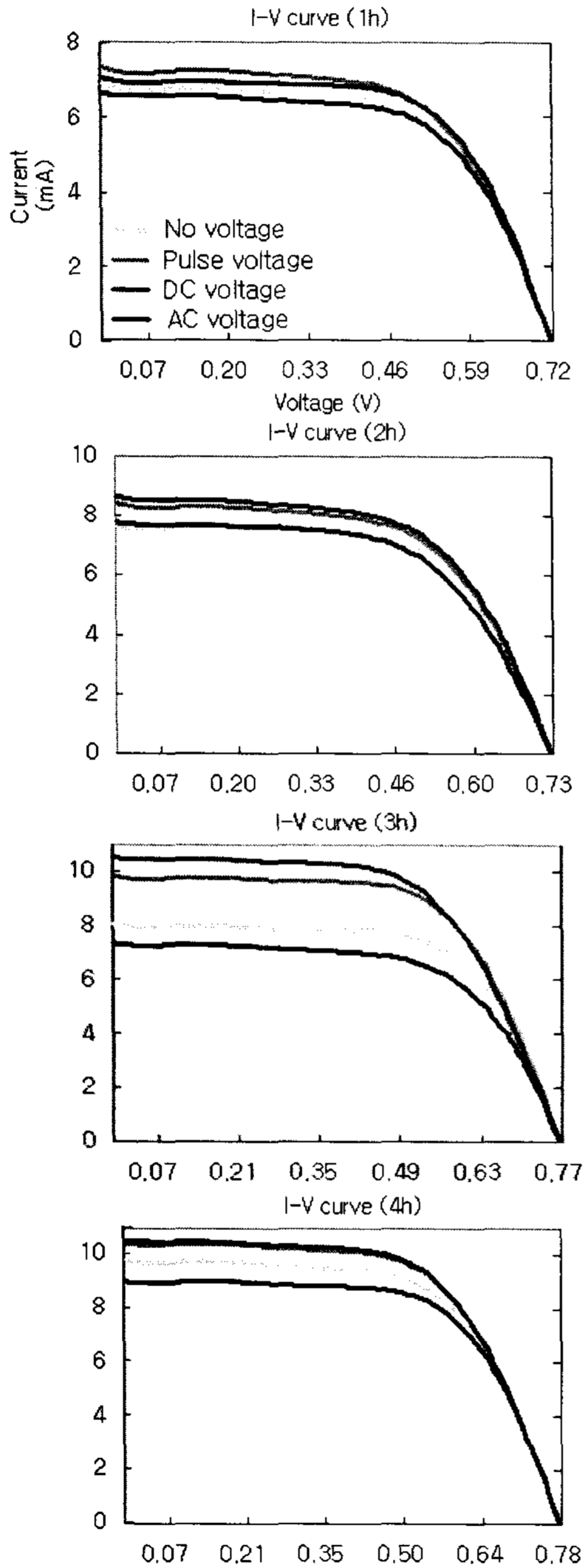


Fig. 3 Comparison with & without treatment

그림 3은 1~4시간동안의 착색과정동안 AC, DC, Pulse voltage를 인가한 DSC와 기존 착색공정을 적용한 DSC의 I-V curve이다. 1시간동안의

착색에서 전계를 가하지 않은 DSC의 전류가 6.83mA인 반면, DC와 Pulse를 가한 DSC는 6.96mA, 7.27mA의 전류를 출력했고 2시간동안의 착색에서는 각각 7.53mA, 8.53mA, 8.37mA의 전류를 출력했다. 3시간동안의 착색에서는 7.99mA, 10.42mA, 9.85mA, 4시간동안의 착색에서는 9.82mA, 10.55mA, 10.39mA의 전류를 출력했다. AC를 가한 경우는 1~4시간 모두 전계를 가하지 않은 경우보다 좋은 결과를 내지 못했다. 이 결과를 통해 착색과정에서 DC와 Pulse를 인가한 DSC의 전류가 전계를 가하지 않은 전류보다 크다는 것을 알 수 있다. 전류가 차이난다는 것은 각 태양전지에서 내부적으로 여기한 염료 분자 수가 차이가 난다는 의미이다. 본 실험에서는 착색과정을 제외한 모든 공정을 동일하게 처리했고 전압 레벨이나 FF 등이 비슷하다는 점, 그리고 동일한 광에너지가 공급되었다는 것에서 볼 때, 전류의 차이는 염료 분자의 여기 특성이 아닌 수의 차이에 의해 발생되었음을 알 수 있다. 이는 전계의 영향에 의해 염료분자의 흡착속도가 향상되어 더 많은 염료 분자가 흡착된 것으로 판단할 수 있다. DC나 Pulse와 같은 단방향 전계에서 발생하는 전기적인 인력이 용액에 이온화되어있는 염료분자를 광전극 쪽으로 당김으로써 기존 흡착 이상의 효과를 내는 것이다. AC를 인가한 경우, +, -의 전계가 교차로 인가되어 인력과 척력이 번갈아 작용해 오히려 흡착을 방해하는 힘으로 작용하게 된다. AC의 전류 값이 자연 흡착보다 더 낮은 결과가 이를 뒷받침해 준다.

Table 1 Characteristics & Transmittance of DSC

시 간	실험	Voc (V)	Isc (mA)	FF	$\eta$ (%)	Tran.
1	No	0.69	6.83	0.64	3.00	19.9
	Pulse	0.69	7.27	0.62	3.11	18.7
	DC	0.72	6.96	0.65	3.26	19.7
	AC	0.69	6.58	0.64	2.90	20.9
2	No	0.72	7.53	0.65	3.52	18.1
	Pulse	0.72	8.37	0.61	3.67	16.2
	DC	0.73	8.53	0.61	3.81	16.5
	AC	0.71	7.85	0.60	3.35	17.1
3	No	0.74	7.99	0.66	3.90	17.0
	Pulse	0.77	9.85	0.65	4.90	13.8
	DC	0.73	10.4	0.63	4.83	14.0
	AC	0.76	7.26	0.64	3.54	17.9
4	No	0.78	9.82	0.63	4.84	13.9
	Pulse	0.76	10.4	0.63	4.96	13.7
	DC	0.77	10.6	0.62	5.03	13.1
	AC	0.76	8.86	0.66	4.45	14.6

여기서 우리는 착색과정에서 더 많은 염료 분자가 흡착되었음을 재확인하기 위해 각 DSC의 투과도를 비교해 보았다. 표 1에 태양전지의 각각 출력 특성과 투과도를 나타내었다. 전계를 가하지 않은

셀에 비해 DC, Pulse 전원을 인가한 셀의 투과도가 더 낮다는 것을 알 수 있다. 투과도가 낮다는 것은 염료 분자에 의한 입사광의 흡수가 더 많다는 것을 의미하고, 이는 DC나 Pulse 전원을 인가해준 DSC의 염료 분자수가 더 많다는 것을 말한다. 즉, 광전극에 전계가 가해짐으로써 이온의 형태를 띄고 있는 염료 분자들이 전계에 의해 기본 셀에서의 흡착속도 보다 더 빠르게 흡착을 진행했다는 것에 대한 명확한 근거가 된다.

#### 4. Conclusion

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 제조 공정 중 가장 긴 시간을 차지하는 착색공정의 시간을 단축시키고자 하는 시도를 했다. 착색과정에서 광전극에 전계를 가하면 염료 분자의 착색속도를 향상시킬 수 있다는 판단 하에 5V 피크의 DC, AC, Pulse 전원을 인가한 결과, DC와 Pulse를 인가한 셀에서 향상된 전류와 출력전력을 얻을 수 있었다. 이는 전계를 가하지 않은 셀에 흡착된 염료 분자수보다 DC, Pulse를 가한 셀에 흡착된 분자 수가 많다는 것을 의미한다. 우리는 Solar simulator를 이용한 출력특성 비교와 Photometer를 이용한 transmittance 비교 실험을 통해 향상된 결과를 확인할 수 있었고 UV-Vis spectrophotometer를 이용해 전계가 염료 분자에 물리, 화학적인 영향을 주지 않는다는 것을 확인했다. 본 연구의 내용에 따른 공정 시간의 단축을 통해 염료감응형 태양전지의 경제성을 더욱 높일 수 있을 것이라 기대한다.

#### 후 기

본 연구는 과학재단 과제 (과제번호 : R01-2004-000-10318-0) 염료감응형 태양전지 연구의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] B. O'Regan, M. Gratzel, 1991, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films", *Nature*. 353, 737.
- [2] M. Durr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, 2005, "Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers", *Nature*. 4, 607.
- [3] M. Gratzel, 2003, "A photovoltaic device structure based on internal electron emission", *Nature*. 421, 6923.
- [4] M.K Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Gratzel, 2003, "Investigation of Sensitizer Adsorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline  $TiO_2$  Solar Cell" *J. Phys. Chem. B* 107, 8981.
- [5] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E Moser, Humphry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, 2004, "Stable New Sensitizer with Improved

Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells" *Adv. Mater.* 16, 1806.

- [6] G.R.A Kumara, S.Kaneko, A.Konno, M.Okura, K.Murakami, B.O.Ageman, K. Tennakone, 2006, "Large area dye-sensitized solar cells: material aspects of fabrication" *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 14, 643.
- [7] S. Ruhle, T. Dittrich, 2005, "Investigation of the Electric Field in  $TiO_2$ /FTO Junctions Used in Dye-Sensitized Solar Cells by Photocurrent Transients" *J. Phys. Chem. B* 109, 9522.
- [8] A. Zaban, A. Meier, B. A. Gregg, 1997, "Electric Potential Distribution and Short-Range Screening in Nanoporous  $TiO_2$  Electrodes" *J. Phys. Chem. B* 101, 7985.