2008년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 2008. 7. 16 - 18

TiO_2 소성 조건 변화에 따른 염료감응형 태양전지의 특성 연구

손민규*, 서현웅*, 이경준*, 홍지태*, 김정훈*, 김희제*
부산대학교*

Characteristics of dye-sensitized solar cell on different TiO_2 sintering conditions

Min-Kyu Son*, Hyunwoong Seo*, Kyoung-Jun Lee*, Ji-Tae Hong*, Jung-Hoon Kim*, Hee-Je Kim*
Pusan National University*

Abstract - Dye-Sensitized Solar Cell(DSSC) is a new type of solar cell by using photocatalytic properties of TiO_2. The size and shape of TiO_2 particle are two of important parameters that are related to the characteristics of DSSC. And these can be changed by controlling TiO_2 sintering conditions especially temperature. The particles of TiO_2 are classified anatase and rutile. Anatase particles are created at low sintering temperature and rutile particles are created at high sintering temperature. Anatase particles have advatages such as increased surfaces that cause more attached dye molecules, and fast electron transportation. And rutile particles have advatages such as more efficient light scattering. Therefore, we studied characteristics of DSSC in this paper as TiO_2 sintering temperature is varied. As a result, we found that charateristics of DSSC are very good in the case that anatase and rutile particles are together and this sintering temperature is 450℃.

1. 서 론

염료감응형 태양전지(DSSC : Dye-Sensitized Solar Cell)는 1991년 스위스의 EPFL소속 그래첼(Michael Grätzel)교수 연구팀에 의해서 개발된 이래로 기존의 실리콘 태양전지를 대체할 유력한 후보로 부상한 제 3세대 태양전지이다[1]. DSSC는 식물의 광합성 원리를 바탕으로 동작하는 태양전지로써 염료가 흡착된 TiO_2층을 가지고 있는 광전극, 촉매작용을 하는 백금층이 스퍼터링 된 상대전극, 그리고 산화·환원작용이 일어나는 전해질로 구성되어 있다. 이 중에서 광전극을 구성하고 있는 TiO_2는 광촉매 작용을 하는 물질로 DSSC 동작에 있어서 가장 중요한 역할을 하고 있다. TiO_2가 빛을 받으면 여기가 되어 전자를 발생하게 하고 이 전자가 전도성을 띄는 유리기판을 통해 외부 부하로 전달됨으로써 DSSC 동작의 한 주기를 완성한다.

TiO_2는 세가지 상태가 존재하는데 아나타제 형, 루틸 형, 브루카이트 형이 있다. DSSC 제작 공정에 따라 TiO_2의 입자 크기와 모양이 달라지게 되는데 일반적으로 저온에서 안정하고 구형 모양의 아나타제 형과 고온에서 안정한 기둥 모양의 루틸 형이 사용된다. 아나타제 형은 일반적으로 세 가지 중 가장 높은 밴드갭을 가지고 있는 장점을 가지고 루틸 형은 화학적으로 매우 안정하다는 장점을 가지고 DSSC에 많이 사용되고 있는 실정이다. TiO_2의 입자 크기와 모양은 TiO_2의 광촉매의 성능을 결정하기 때문에 DSSC 성능을 결정하는 인자 중 하나이다[2].

이러한 TiO_2의 입자 크기와 모양을 변환하는 실험은 여러 연구자에 의해서 행하여져 왔다. 180℃ ~ 240℃의 저온에서 TiO_2를 제조하여 입자 크기와 모양을 연구한 경우도 있으며 500℃ ~ 1000℃의 고온에서 TiO_2를 제조하여 입자 크기와 모양을 연구한 경우도 있다[3,4]. 이렇게 제조 온도를 변화시킴으로써 아나타제 형과 루틸 형 등의 다양한 TiO_2 입자를 만들어 낼 수 있다.

이 사실을 바탕으로 본 논문에서는 TiO_2 소성 온도를 250℃ ~ 550℃로 변화시킴으로써 다양한 TiO_2 입자를 변화시키고 그에 따른 DSSC의 광전 변환 효율을 측정, 비교하여 보았다. 이를 통해서 TiO_2 입자의 크기와 모양이 어떻게 DSSC의 성능에 영향을 미치는지에 대해서 분석해 보고 어느 소성 온도에서 DSSC가 제작될 때 가장 좋은 성능을 보이는지에 대해서 알아보았다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

2.1.1 상대전극 제작

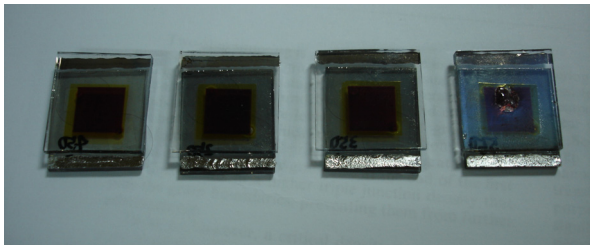
본 논문에서 제작된 DSSC는 유효면적 1㎠를 가지고 있다. 따라서 이에 해당하는 DSSC의 상대전극을 제작하기 위해 투명전극 유리판을 잘라서 전해질 주입을 위한 구멍을 sand blast를 이용하여 뚫은 후 아세톤, 에탄올, 증류수 순서로 각각 10분씩 초음파 세척을 하였다. 촉매작용 및 빛의 반사율을 높이는 효과를 주는 백금을 RF sputtering 방법으로 증착 시켜 상대전극을 완성하였다.

2.1.2 광전극 제작

유효면적 1㎠에 해당하는 DSSC의 광전극을 제작하기 위해 투명전극 유리판을 잘라서 아세톤, 에탄올, 증류수 순서로 각각 10분씩 초음파 세척한 뒤 TiO_2 paste(Degussa P25)를 Doctor blade 방법으로 도포하였다. 그 후 목표 온도 도달 시간 1시간, 목표 온도 유지 시간 30분으로 고정한 뒤 소성온도를 250℃, 350℃, 450℃, 550℃로 달리하여 소성을 하였다. 소성을 한 뒤 자연 냉각한 후 N719 염료에 24시간 담구어 염료를 흡착하였다. 염료 흡착 후 무수 에탄올에 10분간 침지시켜 염료를 단분자층이 되도록 하였다.

2.1.3 DSSC 완성 및 측정

완성된 광전극과 상대전극을 샌드위치 형태로 조합하고 hot-melting sealing sheet를 이용하여 접합시켰다. 접합한 후 미리 뚫어 놓았던 구멍을 통해 I^-/I^{3-} 계열의 AN-50 전해질을 주입하여 DSSC 셀을 완성하였다. 그림 1은 완성된 DSSC의 모습이다. 전해질 주입이 끝나고 완성된 DSSC는 solar simulator와 keithley 2400 source meter를 이용하여 측정을 하였다. 본 논문에서 사용된 solar simulator는 1 sun(100㎽/㎠)의 조건의 Xe 램프로 동작을 한다.



<그림 1> 완성된 DSSC의 실제 모습

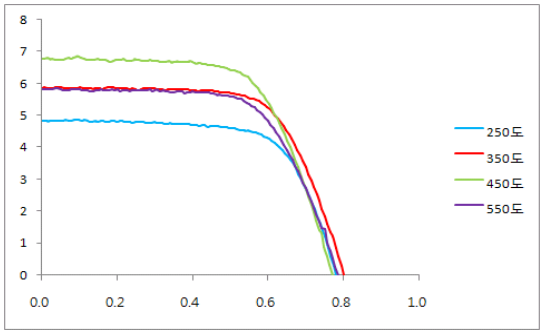
2.2 실험결과 및 분석

250℃, 350℃, 450℃, 550℃ 각각의 경우 제작된 셀은 눈으로 보았을 때 거의 차이가 없었다. 다만 550℃의 경우 높은 온도로 인해 투명전극의 색깔이 약간 불투명하게 변하였으며 소성시 사용하던 밑판이 녹아서 DSSC 표면에 달라 붙는 현상이 발생하였다. 표 1은 각각의 소성 온도에 따른 셀의 I-V 특성으로 개방전압(Voc), 단락전류(Isc), 충진률(Fill Factor), 광전변환효율(Efficiency)를 나타낸 것이며 그림 2는 DSSC I-V 특성을 나타내는 그림으로 나타낸 커브이다. 광전변환효율은 DSSC의 성능을 나타내는 절대적인 것으로 식 (1)과 같이 표현된다[5].

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_s} \qquad (1)$$

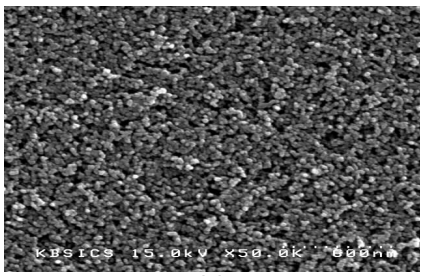
<표 1> 소성 온도에 따른 DSSC의 I-V 특성

소성온도	Voc(V)	Isc(mA)	FF	Effi(%)
250℃	0.78	4.86	0.68	2.57
350℃	0.80	5.89	0.67	3.15
450℃	0.77	6.85	0.64	3.39
550℃	0.79	5.84	0.65	2.95

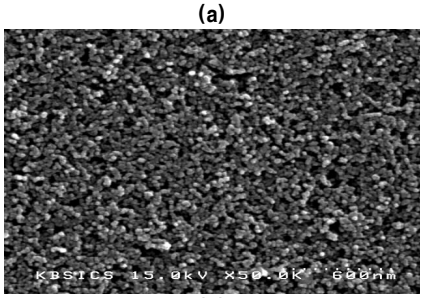


〈그림 2〉 소성 온도에 따른 DSSC의 I-V 특성 곡선

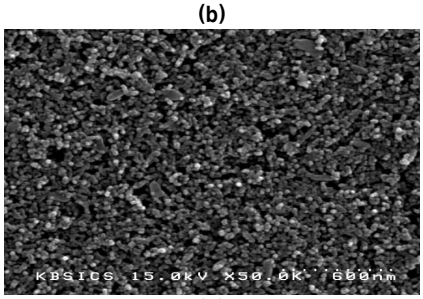
소성온도가 달라지더라도 개방전압은 거의 동일한데 이것은 TiO_2의 두께가 거의 일정하다는 것을 의미하며 TiO_2 두께가 본 논문에서 효율에 영향을 주지 않는 인자임을 알 수 있다. 단락 전류의 경우 450℃까지는 소성온도가 증가함에 따라 전류가 증가하는 경향을 보이면서 효율이 증가함을 알 수 있다.



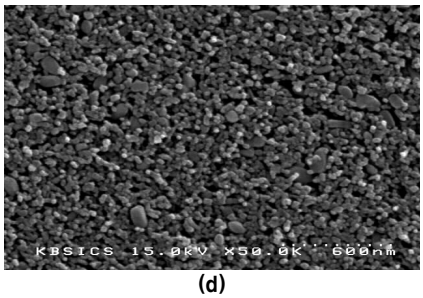
(a)



(b)



(c)



(d)

〈그림 3〉 소성온도에 따른 TiO2 층의 SEM 이미지
(a)250℃ (b)350℃ (c)450℃ (d)550℃

또한 450℃ 이상의 온도로 소성 온도가 상승하게 되면 오히려 전류가 감소하면서 전체적인 효율이 감소함을 확인할 수 있다. 이 사실은 소성 온도에 따른 TiO_2 입자의 모양과 크기의 변화에서 기인한다. 이것은 각각의 소성 온도에서 제작된 TiO_2 층을 SEM 이미지를 통해 보면 확실히 구분할 수 있다. 그림 3은 각각의 소성 온도에 따른 SEM 이미지를 나타낸다.

일반적으로 구형의 입자 모양을 가진 아나타제의 경우 저온에서 생성되며 기둥형의 입자 모양을 가진 루틸의 경우 고온에서 생성된다. 또한 구형의 아나타제가 루틸의 경우보다 입자가 작기 때문에 생성된 TiO_2 층에 염료를 흡착시킬 경우 표면적이 넓어서 염료가 더 많이 흡착되어 빛의 흡수량이 많아지며 이에 따라 광전류가 증가하게 된다. 또한 아나타제의 경우가 루틸의 경우 보다 입자간의 연결이 강해지게 되어 전자의 이동 속도가 빨라지게 되어 광전류가 증가한다[6]. 하지만 루틸의 경우 아나타제 보다 안정적이며 빛을 산란 시키는데 더욱더 효율적이다.

위의 일반적인 사실과 SEM 이미지를 비교해 볼 때 550℃의 경우 고온에서 생성된 덩어리 계열의 루틸 형태의 TiO_2가 상대적으로 많아 염료가 덜 흡착되고 전자의 이동 속도가 느리게 되어 상대적으로 광전류가 작게 된다. 그리고 저온의 경우인 250℃와 350℃의 경우 구형의 아나타제의 경우가 고온의 경우보다 많아서 염료는 많이 흡착할 수 있으나 루틸 형태의 TiO_2가 없어 상대적으로 TiO_2 내부 빛의 산란이 효율적이지 않게 된다. 450℃의 경우 아나타제의 입자가 적절히 존재하고 덩어리 계열의 루틸의 형태가 아나타제 입자 사이에 군데군데 존재하고 있어 아나타제의 장점과 루틸의 장점을 고루 가져 상대적으로 광전류가 증가하게 되고 효율이 증가하게 된다. 따라서 소성온도 450℃의 경우가 여러 가지 다양한 소성 온도에 비하여 광전류와 효율이 가장 높게 나타남을 알 수 있다.

3. 결 론

본 논문에서는 TiO_2 제조 온도에 따라 입자의 모양과 크기가 바뀌며 입자 모양에 따른 각각의 특징에 착안해 DSSC 제작시 소성 온도를 달리함으로써 그것이 DSSC 특성에 영향을 미치는 정도에 대해 연구하였다. 실험 결과 저온의 소성 온도에서는 상대적으로 구형의 아나타제 계열의 입자가 많으며 고온의 소성 온도에서는 상대적으로 덩어리 계열의 루틸 계열의 입자가 많음을 확인하였다. 또한 아나타제 계열이나 루틸 계열의 입자가 단독적으로 많은 것 보다 서로 혼합이 되어 있는 상태의 TiO_2 층이 아나타제의 표면적 증가로 인한 염료의 증가 및 전자의 이동도 증가의 장점과 루틸의 효율적인 빛의 산란의 장점을 동시에 지닐 수 있어 DSSC 특성에 좋은 영향을 미치는 것임을 확인할 수 있었다. 따라서 기존의 DSSC 제작시 450℃ 소성 온도가 TiO_2의 두 가지 입자의 장점을 고루 활용하여 DSSC의 효율을 가장 좋게 나오게 할 수 있는 적정 온도임을 확인 할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

[1] Brian O'Regan, Michael Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", Nature, Vol. 353, pp.737-740,1991.

[2] Aaron Wold, "Photocatalytic Properties of TiO_2", Chemistry of Materials, Vol. 5, pp.280-283, 1993

[3] A. Ranga Rao, V. Dutta, "Low-temperature synthesis of TiO2 nanoparticles and preparation of TiO_2 thin films by spray deposition", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91, pp. 1075-1080, 2007

[4] Mehdi Mazaheri, Z. Razavi Hesabi and S.K. Sadrnezhaad, "Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation", Scripta Materialia, Vol. 59, pp. 139-142, 2008

[5] Youl-Moon Sung, Hee-Je Kim, "Sputter deposition and surface treatment of TiO_2 films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma", Thin Solid Films, Vol. 515, pp.4996-4999, 2007

[6] N.G. Park, J. van de Lagemaat, and A.J. Frank, "Comparison of dye-sensitized rutile and anatase based TiO_2 solar cells", Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104, pp. 8989-8994, 2000