

## 계면저항 감소를 통한 염료감응형 태양전지 성능 향상

\*김 휘동<sup>1)</sup>, 김 기훈<sup>1)</sup>, 안 지영<sup>1)</sup>, \*\*김 수형<sup>1)</sup>

### Enhancement of Performance of Dye-Sensitized Solar Cell by Reducing the Interface Resistance

\*Hwidong Kim, Kihoon Kim, Jiyoung Ahn, \*\*Soo Hyung Kim

**Abstract** : In order to improve the overall power conversion efficiency, it is very important to reduce the interface resistance of dye-sensitized solar cells (DSSCs). In this approach, tiny TiO<sub>2</sub> nanoparticles with the primary size of 10~20nm were synthesized and deposited between FTO glass and preformed TiO<sub>2</sub> layer by TiOCl<sub>2</sub> treatment, and also Pt catalysts were deposited on the counter electrode by both ion-sputter and thermal deposition to reduce the electrolyte-counter electrode interface resistance. The influence of these processes on the performance of DSSCs were discussed in terms of fill factor, short circuit current, and conversion efficiency.

**Keywords** : Dye-sensitized solar cell(염료감응형 태양전지), Fill factor(곡선 인자), Interface resistance(계면 저항), Ion sputter (이온 스퍼터)

#### Nomenclature

Jsc: short circuit current, mA/cm<sup>2</sup>  
Voc : open circuit voltage, V

#### subscript

DSSC : dye-sensitized solar cell  
FF: fill-factor  
TTIP: Titanium isopropoxide

### 1. 서론

인류 에너지원의 대부분을 차지하는 화석연료의 고갈로 인해 이를 새로운 에너지원으로 대체하고자 하는 연구가 전 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다. 특히 무한에 가까우면서도 환경오염을 유발시키지 않는 태양에너지에 대한 관심은 꾸준히 증가해 왔으며 실리콘 태양전지의 경우 효율이 20%를 넘어서 상용화가 진행되고 있다. 하지만, 고가의 장비를 필요로 하며 제조 단가 역시 높아 새로운 방식의 태양전지 개발이 활발하게 이루어져 왔으며 스위스 로잔의 Gratzel 교수 연구팀이 실리콘계 태양전지의 단점을 극복하는 염료감응형 태양전지(DSSC)로 10%이상의 효율을 제시함에 따라 비교적 높은 효율과 값싼 제조

단가를 가지는 DSSC에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.(1)

DSSC는 TiO<sub>2</sub>를 주성분으로 하는 나노입자와 태양광을 흡수하는 염료고분자, 전해질, 투명전극으로 이루어져 있다. Ru계 염료가 태양광을 흡수할 때 여기된 전자는 TiO<sub>2</sub>의 전도대로 전달되고 투명 전극층에 도달한 후 외부회로를 통해 상대전극으로 이동하게 된다. 상대전극에 도달한 전자는 Pt를 촉매로 하여 I<sub>3</sub><sup>-</sup>를 3I<sup>-</sup>로 환원시키고 3I<sup>-</sup>이 다시 염료의 hole에게 전자를 주어 3I<sup>-</sup>는 I<sub>3</sub><sup>-</sup>로 다시 돌아가게 된다. DSSC는 이러한 과정이 반복되어 지면서 전류를 생성시키는데 여기서 태양광에 의해 염료에서 여기된 전자가 다시 염료로 돌아오는 과정에서 많은 계면을 지나게 되고 이것은 DSSC의 효율 최적화에 큰 영향을 미치는 부분이다. 주요한 DSSC의 계면은 다음과 같다.

- 염료고분자와 TiO<sub>2</sub>표면 사이의 계면<sup>(2)</sup>
- TiO<sub>2</sub> 입자들 사이의 계면<sup>(3)</sup>
- TiO<sub>2</sub>층과 투명전극 사이의 계면<sup>(4)</sup>
- 상대전극과 촉매와의 계면<sup>(5)</sup>

---

1) 부산대학교 나노과학기술대 나노시스템공정학과  
E-mail : sookim@pusan.ac.kr  
Tel : (055) 350-5287

본 연구에서는 DSSC의 계면 저항을 최소화하여 효율을 높이고자  $TiOCl_2$ 를 이용해  $TiO_2$ 층과 투명전극 사이의 계면 저항 감소를, 또한 Pt 코팅을 기존의 열적증착법이 아닌 sputter 증착법을 통해 상대 전극과 촉매와의 계면 저항을 줄이고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 Solar Cell 제작 방법

#### 2.2.1 FTO 기판 준비

DSSC에 쓰일 투명전극으로 2cm X 2cm의 FTO glass(13 $\Omega$ )를 사용하여 초음파 세척기를 사용해 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 각각 15분씩 세척을 하였고 그 중 상대전극에 쓰일 glass는 0.7 $\phi$  초경드릴을 이용해 전해질을 넣을 구멍을 미리 뚫어 놓은 상태로 세척해주었다. 기판에 작은  $TiO_2$  입자를 코팅할 경우 70 $^{\circ}C$ , 0.05M의  $TiOCl_2$  용액에 30분 침전시킨 후 꺼내어 500 $^{\circ}C$ 에서 소결시켜준다 이때, 합성된  $TiO_2$ 의 형상은 SEM을 통해 관찰하였다.

상대전극으로 쓰일 glass는 sputter를 이용할 경우 촉매로 쓰일 Pt를 코팅해주었고, 열화학증착법을 사용할 경우 투명 전극위에 0.002M의  $H_2PtCl_6$  수용액을 올린 다음 500 $^{\circ}C$ 에서 소결 시켜주었다.

#### 2.2.2 $TiO_2$ paste와 염료

우리는  $TiO_2$  슬러리를 만들기 위해 전구체로 Titanium(IV) Isopropoxide (TTIP)를 사용하였다. 우선 29.78g의 Ethylene glycol(EG)을 60 $^{\circ}C$ 로 가열한 후 5.68g의 TTIP를 첨가하여 5분간 Stirring을 해준다. 여기에 23.08g의 Citric acid를 넣고 90 $^{\circ}C$ 로 1시간 동안 다시 Stirring해준다. 마지막으로 16.78g의 P-25  $TiO_2$  입자를 조금씩 넣으면서 약 1시간정도 잘 섞어주어  $TiO_2$  슬러리를 제조한다. 염료물질은 솔라로닉스사의 Ruthenium 535-bis TBA를 사용하여 100ml의 무수 에탄올에 0.4g의 염료물질을 넣어 용액을 제조하였다.

#### 2.2.3 최종 Cell 조립

기판에  $TiO_2$ 층을 올릴 때 만들어진  $TiO_2$  슬러리를 준비된 FTO glass에 6mmX6mm의 mesh에 스크린프린팅 한 후 쌓아 올린  $TiO_2$  슬러리의 용매를 제거하기 위해 120 $^{\circ}C$ , 10분간 가열하였다. 이 작업을 8번 반복하여 14 $\mu m$ 까지  $TiO_2$ 층을 올린 후 50

0 $^{\circ}C$ 에서 다시 소결 시킨 후 염료용액에 24시간 침지시킨다. Sealing tape를  $TiO_2$ 가 코팅된 FTO glass 기판 테두리 위에 올린 후 상대전극을 얹고 집게로 고정한 후 130 $^{\circ}C$ 에서 10분간 가열하면 Sealing tape가 녹아 DSSC Cell은 완벽히 밀폐된다. 그 후 미리 상대전극에 뚫어둔 구멍을 통해 전해질용액(Iodolyte AN-50)을 주입하였다.

### 2.2 DSSC 변환효율 측정

DSSC의 변환 효율은 Solar Simulator (pecell, PEC-L11)로 대기질량 (Air Mass) 1.5 및 1sun 조건 (=100mW/cm<sup>2</sup>)하에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 $TiOCl_2$ 전처리가 DSSC의 성능에 미치는 영향

$TiO_2$ 층과 투명전극사이의 계면 저항이 발생하는 이유는 모든  $TiO_2$  입자들이 투명전극 층과 닿아 있지 못하고 층과 층 사이에 미세한 공간들의 존재로 인해 전자의 전달을 원활하게 하지 못하기 때문이다. 따라서 이러한 계면저항을 줄이기 위해서  $TiO_2$ 층을 스크린프린팅하기 전에 투명전극위에 미세한  $TiO_2$ 입자를 코팅하여 계면 저항을 줄이고자 본 연구에서는 시도하였다. Figure 1에서 10~20nm 크기의 미세한  $TiO_2$ 층이 조밀하게 FTO 기판 위에 코팅되어 있는 모습을 볼 수 있다. 이런 미세한  $TiO_2$  입자들이 DSSC의 효율 향상에 얼마나 영향을 주는지에 대해 알기 위해  $TiOCl_2$  전처리를 한 것과 하지 않은 것에 대한 효율을 측정한 결과, Figure 2에서 보는 바와 같이 전처리를 한 경우 광전효율이 2%로 전처리하지 경우의 1.55%보다 약 0.45% 증가한 것으로 나타났다. 이것은 결국  $TiOCl_2$  전처리를 통해 태양전지셀의  $J_{sc}$  및 FF 값들의 증가로 인한 최종 광전효율이 향상되었다는 점에서  $TiO_2$ -FTO glass 사이의 계면저항의 감소가 PV셀의 광전효율 향상에 큰 역할을 한 것이라고 볼 수 있다. 일반적으로 태양전지의 효율에 영향을 미치는 요인은  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF로 나눌 수 있는데, 여기서 FF값과  $J_{sc}$ 값의 증가는 태양광에 의해 들뜬 염료의 전자가 재결합하지 않고 더 많이 전극층으로 이동하였다는 것을 보여준다. 따라서,  $J_{sc}$  및 FF 값들이 증가한 경우,  $TiOCl_2$  처리로 인한 코팅된 작

은  $\text{TiO}_2$  입자들이 FTO glass층과  $\text{TiO}_2$ 층의 공극 사이를 효과적으로 채워 계면저항을 줄였다는 것을 알 수 있다.

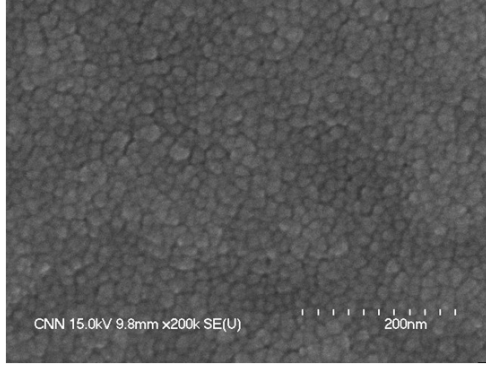


Figure 1. SEM image of coated  $\text{TiO}_2$ (10~20nm) particles on the FTO glass by  $\text{TiOCl}_2$ .

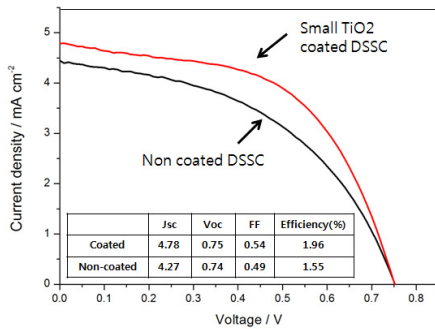


Figure 2. I-V curves of DSSCs coated with and without small  $\text{TiO}_2$  particles.

### 3.2 Pt 코팅법에 따른 DSSC의 성능에 미치는 영향

Pt가 전자 전달의 촉매 역할을 수행하게 위해선 상대전극의 표면에 고르게 분포하여 전자를 전해질로 잘 전달할 수 있어야한다. Figure 3에서 보는 것과 같이 Pt를 열증착 시켰을 때는 광전효율이 3.04%로 나타났으나 Pt를 90초 동안 sputtering으로 증착시켰을 때는 광전효율이 3.75%로 크게 향상되는 것을 볼 수 있었다. 이것은 열증착 방법보다 sputter 증착이 더욱더 균일하게 FTO 기판위에 증착되어 상대전극과 전해질 사이의 전자 전달을 더욱 원활하게 해주었기 때문인 것으로 보여 진다. 특히나 Jsc가 오히려 감소했음에도 불구하고 효율이 증가한 것은 결국 FF의 변화가 효율 향상에 큰 기여를 하고 있음을 볼 수 있다. 즉, 염료에 의해 생성된 전자의 수는 같거나 또는 더 작았으나 Pt증착 방법에

따라 계면 저항이 줄어들게 되어 FF값이 증가하여 결과적으로 셀의 광전효율이 향상된 것으로 보인다. 특히, Sputtering에 의해 균일하게 증착된 Pt 박막은 Figure 4와 같이 Pt layer의 두께가 증가할수록 빛의 반사가 잘 일어나  $\text{TiO}_2$ 층에 흡착된 염료가 다 흡수하지 못한 빛을 한 번 더 흡수하는 효과로  $\text{TiO}_2$  두께에 따라 Jsc의 향상을 기대할 수 있다.

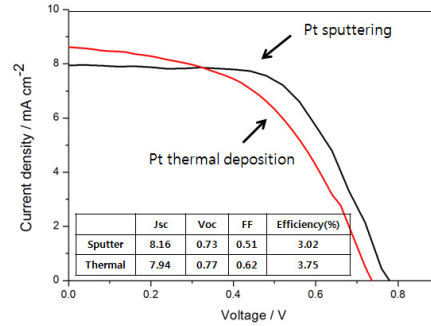


Figure 3. I-V curve of DSSC prepared by Pt-sputtering and Pt-thermal deposition method.

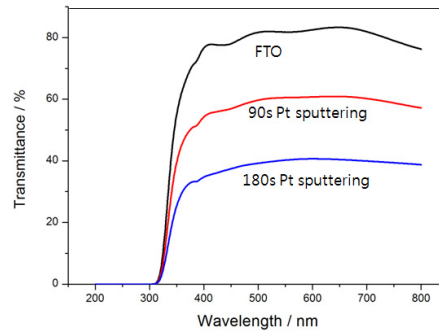


Figure 4. Transmittance of FTO glass coated without Pt and with Pt by sputtering for 90s and 180 s.

### 4. 결론

본 연구에서는 다음과 같은 두 가지 방법을 통해 계면저항을 줄여 PV셀의 광전효율 향상 연구를 수행하였다. 우선  $\text{TiOCl}_2$ 처리를 통해  $\text{TiO}_2$ 층과 FTO glass층 사이에 공극을 작은  $\text{TiO}_2$  (10~20nm)로 채워 계면 저항을 감소하였고 또한 촉매물질인 Pt를 sputtering 방법을 이용해 균일하게 증착시킴으로써 상대전극과 전해질사이의 계면저항을 최소화 시켰다. 이러한 계면저항 감소 방법을 사용하고 DSSC의  $\text{TiO}_2$ 층의 두께 최적화를 통해 초기 1.55%였던 광전변환 효율을 최대 3.75%까지 향상 시킬 수 있었다.

## References

- [1] Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Gratzel, M., 2005, "Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 16835
- [2] Yoshioka, Y.; Tsujimoto, M.; Koshino, M.; Nemoto, T.; Ogawa, T.; Kurata, H.; Isoda, S., 2004, "Characterization of Graetzel dye on TiO<sub>2</sub> particles by transmission electron microscopy", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 424, 95-102
- [3] Kang, S. H.; Choi, S.H.; Kang, M. S.; Kim, J. Y.; Kim, H. S.; Hyeon, T. H.; Sung, Y. E., 2008, "Nanorod - based dye - sensitized solar cells with improved charge collection efficiency", *Advanced Materials*, 20, 1, 54-58
- [4] Ito, S.; Liska, P.; Comte, P.; Charvet, R.; Pechy, P.; Bach, U.; Schmidt-Mende, L.; Zakeeruddin, S. M.; Kay, A.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., 2005, "Control of dark current in photoelectrochemical (TiO<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup>) and dye-sensitized solar cells", *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, 34, 4351-4353
- [5] Fang, X.; Ma, T.; Guan, G.; Akiyama, M.; Kida, T.; Abe, E., 2004, "Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye - sensitized solar cell", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570, 2, 257-263