

분산특성이 향상된 고효율 염료감응형 태양전지

Enhanced Dispersion of High Performance Dye-sensitized Solar Cells

김은미¹, 박경희¹, 구할본^{1,a}, 박복기²

(En Mei Jin¹, Kyung-Hee Park¹, Hal-Bon Gu^{1,a}, and Bok-Kee Park²)

Abstract

TiO₂ nano-particle paste was prepared by ethyl cellulose, α-terpineol and bis(2-ethylhexyl) phthalate (dioxcyl phthalate) for dye-sensitized solar cells (DSSCs). Dispersion and absorbance of TiO₂ photoanode films was controlled by adding different amount of ethyl cellulose and α-terpineol. The morphology of prepared TiO₂ films was studied by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and the optical properties of TiO₂ films were measured by UV/vis spectra. Photovoltaic-current density was observed to determine the electrochemical response of DSSCs. Energy conversion efficiency was obtained about 7.1 % at ethyl cellulose and α-terpineol at optimal mixed ratio (as ethyl cellulose: 0.1 g; α-terpineol: 1.5 ml) under illumination with AM 1.5 (100 mWcm⁻²) simulated sunlight.

Key Words : Dye-sensitized solar cells, TiO₂, α-terpineol, Absorption spectrum, Dispersion

1. 서론

에너지 소비량의 증가에 따른 화석 연료의 고갈과 환경오염을 극복할 수 있는 미래형 청정에너지의 개발은 필연적이며 그중 태양에너지는 재생 가능한 에너지로서 각광을 받고 있다[1,2]. 태양전지 중에도 염료감응형 태양전지는 저렴한 제조 단계와 응용분야의 다양성으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다[3,4]. 광합성 원리를 이용한 염료감응형 태양전지는 고효율의 광전기 화학적 태양전지로, TiO₂ 등 나노다공성 반도체 물질과 염료, 전해질과 백금을 도포한 상대전극으로 구성되어 있다[5].

염료감응형 태양전지는 약 11 %의 효율을 나타내고 있으며, 염료감응형 태양전지의 효율 향상을 위한 다양한 방법들이 진행 중이다[6,7]. 특히 TiO₂ 광전극의 표면 개질을 통한 비표면적의 증가나 소량의 첨가제를 통한 TiO₂ 페이스트의 분산특성을 높여서 염료의 흡착량을 증가시키고 그로 인해 에

너지변화 효율을 향상시키고자 하는 여러 가지 방법들이 제시되고 있다[8-10]. 이 중 분산특성을 높이고자 하는 연구는 TiO₂ 입자들의 제타전위를 조절하는 방법이나 기존에 이용되는 바인더 대신 분산특성을 기대할 수 있는 기능이 추가된 바인더의 적용 등 분산특성의 향상으로 인해 염료의 흡착량을 높여 에너지변환 효율을 높이고자 하는 효과적인 연구방법들을 거론할 수 있다[11-13].

본 연구에서는 광전극 페이스트 제조 시 TiO₂ 입자간의 분산특성을 향상시키기 위하여 ethyl cellulose[14]와 α-terpineol을 이용하여 염료감응형 태양전지용 paste를 제작하였다. 여기서 사용된 α-Terpineol은 페인트나 바시니의 용제, 또는 FED(Field emission display)용 paste 제조하는데 계면활성제로 사용되어 왔다[15]. 제작된 paste를 이용하여 TiO₂ 광전극을 제작하였고, 염료감응형 태양전지의 에너지변환 효율 및 기타 광학적 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

1. 전남대학교 전기공학과
(광주시 북구 용봉로 77)
2. 호원대학교 전기정보통신공학과
a. Corresponding Author : hbgu@chonnam.ac.kr
접수일자 : 2009. 4. 29
1차 심사 : 2009. 5. 18
심사완료 : 2009. 5. 24

2. 실험

입자간의 응집현상을 줄이고 분산특성을 향상시키기 위하여 먼저 TiO₂ (P-25, Deggusa) 분말을

질산 전처리하여 염료감응형 태양전지의 광전극 물질로 사용하였다. TiO₂ 분말의 질산 전처리는 질산 (Nitric acid, Daejung)과 증류수를 1:120의 부피비로 혼합하여 산성용액을 제조한 다음 12 g의 TiO₂ 분말을 첨가하여 80 °C에서 8 시간 동안 혼합하였다. 혼합된 용액은 100 °C에서 12 시간 공기 분위기에서 건조하여 TiO₂ 분말을 제조하였다. 질산 전처리하여 얻은 TiO₂ paste는 TiO₂ 분말, ethyl cellulose 50 (Junsei), α-terpineol (Aldrich), bis(2-ethylhexyl) phthalate (dioxcyl phthalate) (JUNSED)을 혼합하여 제조하였다. 제조한 TiO₂ paste는 squeeze-printing 방법으로 세척된 FTO (8 Ωcm⁻², 투과율: 80 %) 전도성 유리기판 위에 0.5 × 0.5 cm²의 크기로 코팅하여 450 °C에서 30 분 열처리하였고 이때 TiO₂ 코팅 층의 두께는 약 10 μm이었다. 제조된 TiO₂ 박막은 주사전자현미경 (FE-SEM, S-4700)을 통해 TiO₂ 박막의 미세 표면 구조를 관찰하였다. TiO₂의 비표면적은 질소 흡착을 이용하여 BET(Brunauer emmet teller) 측정 에 의해 비표면적분석기 (Surface area analyzer, Noba 2000)를 사용하였다. TiO₂ 광전극의 흡광도를 측정하기 위해 UV/vis분광기 (Varian, Cary-50)가 사용되었다. TiO₂ 박막은 N719 (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)(Solaronix SA)를 에탄올 용매에 0.5 mM로 용해된 염료에 24 시간 침지시켰다. 상대전극은 백금 촉매졸을 squeeze-printing 방법으로 코팅하여 450 °C에서 30 분 동안 열처리 하여 제조하였다. 염료 흡착된 TiO₂ 박막과 상대전극을 hot melt를 사용하여 샌드위치 모양으로 조립하고 전해질 (I⁻/I₃⁻)을 주입하여 염료감응형 태양전지 단위셀을 제작하였다. 제작된 염료감응형 태양전지 셀은 1000 W Xe arc lamp와 air mass 1.5 filter가 장착된 thermo-oriental (USA) solar simulator system을 사용하여 개방전압 (V_{oc}), 광전류밀도 (I_{sc}), fill factor (FF), 에너지변환 효율 (η)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

TiO₂ paste 제조 시 바인더로 사용되는 ethyl cellulose의 함량을 변화시켜 표면형상의 변화와 염료감응형 태양전지의 효율에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 그림 1은 TiO₂ paste 제조 시 2 g의 TiO₂ 중량 대비 ethyl cellulose 양을 0.1 g ~ 1 g까지 변화시켜 조사하였고 그중 ethyl cellulose 양이 0.05, 0.1과 0.2 g일 때 주사전자현미경을 통해 TiO₂ 박막의 표면을 관찰하였고 그 결과는 그

림 1에서 보여주었다. 그림 1(a)는 ethyl cellulose 함량이 0.05 g, 그림 1(b)는 0.1 g, 그림 1(c)는 0.2 g 첨가하였을 경우 광전극의 표면형상을 관찰한 결과이다. 그림 1(a)와 (b)는 TiO₂ 입자들의 분산이 잘 이루어져 있고 응집현상(aggregation)이 적은 반면 그림 1(c)는 입자간의 응집 현상을 관찰할 수 있었다. 이것은 ethyl cellulose의 최적 함량이 존재하여 과량 함유 시 TiO₂ 입자간의 응집이 발생되고 염료의 흡착자리도 적게 되어 에너지변환

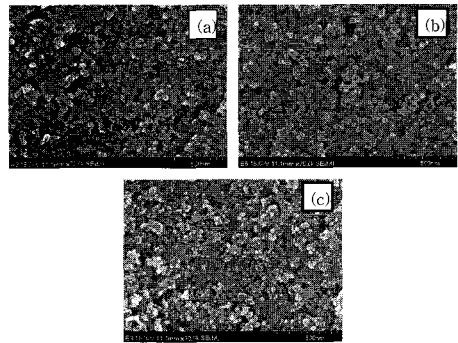


그림 1. Ethyl cellulose 함량에 따른 TiO₂ 박막의 FE-SEM 사진; (a) 0.05 g, (b) 0.1 g, (c) 0.2 g.

Fig. 1. FE-SEM photographs of TiO₂ thin film by amount of ethyl cellulose; (a) 0.05 g, (b) 0.1 g, and (c) 0.2 g.

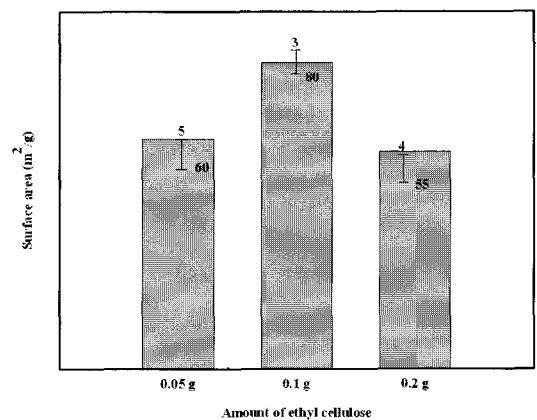


그림 2. Ethyl cellulose 함량에 따른 TiO₂ 분말의 BET 결과.

Fig. 2. BET results of TiO₂ powder by amount of ethyl cellulose.

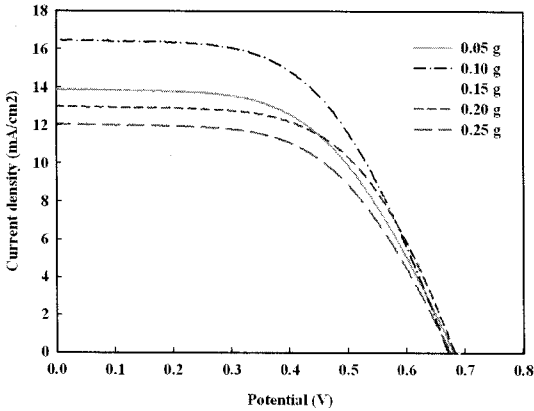


그림 3. Ethyl cellulose 함량에 따른 염료감응형 태양전지의 광전류-전압 곡선.

Fig. 3. Photocurrent-voltage curves of DSSCs prepared by amount of ethyl cellulose.

효율은 0.05나 0.1 g 첨가 시 우수한 에너지변환 효율을 가질 것으로 기대할 수 있다. 그림 2에는 ethyl cellulose 함량에 따른 TiO₂의 BET 분석 결과를 나타내었다. ethyl cellulose 양이 0.1 g 일 경우, 비표면적이 80 m²/g으로 0.05 g과 0.2 g에 비해 크게 나타났으며 그림 1의 결과를 토대로 이것은 ethyl cellulose 는 바인더로써 TiO₂ 입자간의 분산뿐만 아니라 기공을 형성하는 최적의 양이 0.1 g 임을 확인할 수 있었다.

그림 3은 ethyl cellulose 양에 따른 광전류-전압 특성을 나타내었고, 표 1에서는 그림 3의 광전류-전압 특성 데이터를 종합하여 나타내었다.

Ethyl cellulose 함량이 0.1 g 일 경우 I_{sc}가 16.5 mA/cm², 에너지변환효율은 6.1 %로 나타났고, 이는 다른 첨가함량에 비해 높았고, 0.2 g, 0.05 g 일 경우, 각각 5.2 %와 5.2 %로 낮은 에너지변환 효율을 나타내었다. 이는 그림 1의 FE-SEM 사진과 그림 2의 BET 분석결과에서 예상했던 바와 같이 ethyl cellulose 함량이 0.1 g 일 때 입자간의 분산 특성과 비표면적이 커진 결과로 인한 높은 효율을 얻을 수 있는 예상과 일치하였다.

그림 3의 광전류-전압 특성 곡선으로부터 얻은 결과로부터 ethyl cellulose 양을 0.1 g으로 고정하고 α-terpineol의 함량을 변화시켜 가시광선 영역에서의 흡수도 및 함량변화가 에너지변환 효율에 미치는 영향을 살펴보았다.

TiO₂ 광전극 페이스트 구성물질 중 α-terpineol

양을 1 ml ~ 3 ml의 범위 내에서 변화시켰고, α-terpineol 함량에 따른 박막의 표면 형상을 그림 4에 나타내었다. 그림 4로부터 α-terpineol의 함량이 1 ml 일 때 입자의 응집을 관찰 할 수 있으나 1.5 ml와 2 ml 첨가 시 TiO₂ 박막의 표면은 입자간의 응집현상이 적고 기공이 잘 발달되어 있으며 특히 1.5 ml 첨가 시 표면의 고른 기공을 확인할 수 있었다. α-terpineol의 양이 2 ml 이상이 되면 FTO 기판에 코팅 시 paste의 고점도로 인한 작은 알갱이들의 응집현상을 관찰할 수 있었고 이는 에너지변환 효율에 영향을 미칠 것으로 기대된다.

그림 5는 α-terpineol의 함량에 따라 TiO₂ 박막에 N719 염료를 흡착하여 UV/vis 흡수스펙트럼으로 흡수도를 측정하였다. N719의 최대 흡수피크를 보이는 530 nm 파장근처에서 α-terpineol 함량이 1.5 ml 일 경우 흡수피크가 크게 나타나는 것을

표 1. Ethyl cellulose 양에 따른 염료감응형 태양전지의 광전류-전압 데이터.

Table 1. Photocurrent-voltage data of DSSCs prepared by amount of ethyl cellulose.

Sample	V _{oc} (v)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
0.05 g	0.68	13.9	0.55	5.2
0.10 g	0.67	16.5	0.55	6.1
0.15 g	0.69	14.7	0.55	5.6
0.20 g	0.68	13.0	0.59	5.2
0.25 g	0.67	12.1	0.57	4.6

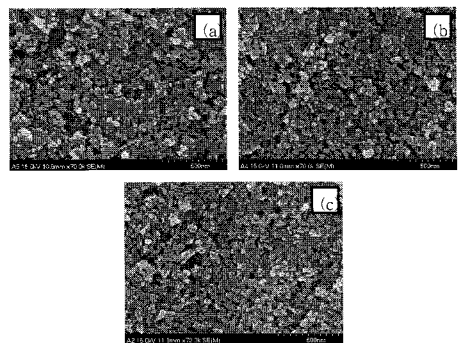


그림 4. α-terpineol 함량에 따른 TiO₂ 박막의 FE-SEM 사진; (a) 1.0 ml, (b) 1.5 ml, (c) 2.0 ml

Fig. 4. FE-SEM photographs of TiO₂ thin film by amount of α-terpineol; (a) 1.0 ml, (b) 1.5 ml, and (c) 2.0 ml.

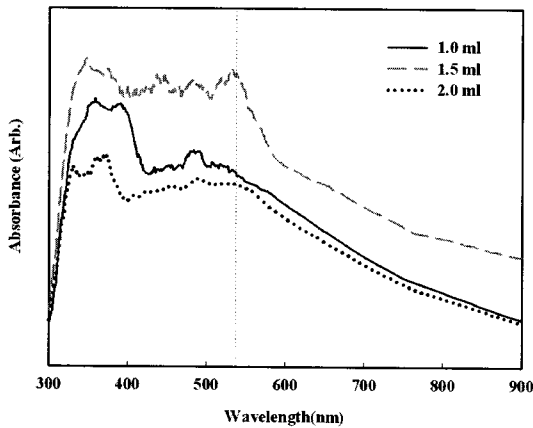


그림 5. α -terpineol 함량에 따른 염료를 흡착한 TiO_2 박막의 UV/vis 흡수스펙트럼.

Fig. 5. UV/vis absorption spectra of absorbed dye on TiO_2 thin film with α -terpineol content.

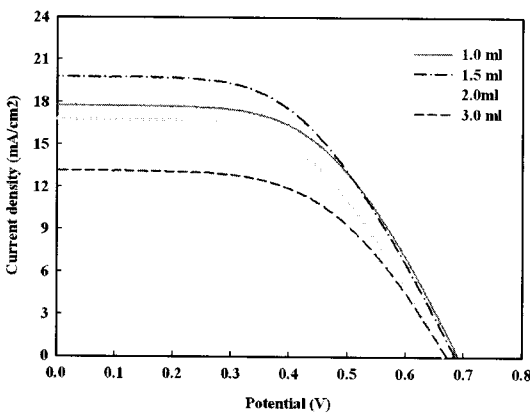


그림 6. α -terpineol 함량에 따른 염료감응형 태양 전지의 광전류-전압 곡선.

Fig. 6. Photocurrent-voltage curves of DSSCs prepared by amount of α -terpineol.

볼 수 있는데 α -terpineol과 염료의 화학적 반응에 의한 결과로 볼 수 없고 단지 최적의 paste 구성비에 따른 염료의 흡착량이 커짐으로써 흡수세기가 크게 나타난 것으로 볼 수 있다. 이 결과로부터 α -terpineol 함량이 1.5 ml 일 경우 가장 높은 에너지변환 효율을 얻을 것으로 기대할 수 있다.

그림 6은 α -terpineol 함량에 따른 광전류-전압 특성을 보여주었고, 그림 6의 광전류-전압 특성 데이터를 종합하여 표 2에 나타내었다. 그림 6의 광

전류-전압 곡선으로 부터 α -terpineol 함량이 1.5 ml 일 때 7.1 %의 가장 높은 효율을 나타내었으며, 2.0 ml과 1.0 ml 일 경우 각각 6.8 %와 6.1 %의 효율을 나타냈다. 이는 그림 4의 FE-SEM 결과로부터 표면형상에서 입자간의 기공도의 차이에 따라 α -terpineol 양을 1.5 ml로 첨가하였을 경우, TiO_2 입자 표면에 기공이 잘 형성되어 염료의 흡착량이 증가되어 높은 효율을 얻을 수 있었고, 2.0 ml를 첨가하였을 경우, 큰 사이즈의 기공들이 생성되어 상대적으로 TiO_2 입자의 양이 적어 낮은 효율을 초래하였음을 알 수 있었다. Paste 제조 시 미세한 첨가량의 차이에서도 효율의 차이가 있음을 확인 할 수 있는데 1.0 ml 첨가된 경우 1.5 ml에 비해 낮은 에너지변환 효율을 나타내었다. 이것은 TiO_2 광전극 paste의 제조 시 코팅을 원활하게 할 수 있는 α -terpineol의 함량에 따른 표면형상의 변화나 염료의 흡착량의 변화 그리고 에너지변환 효율의 변화에 밀접한 관계가 있으며 최적의 페이스트 조성비를 찾음으로써 에너지변환 효율을 증가시킬 수 있는 것을 확인하였다.

표 2. α -terpineol 함량에 따른 염료감응형 태양 전지의 광전류-전압 데이터.

Table 2. Photocurrent-voltage data of DSSCs prepared by amount of α -terpineol.

Sample	$V_{oc}(v)$	$I_{sc}(mA/cm^2)$	FF	$\eta(\%)$
1.0 ml	0.69	17.9	0.55	6.8
1.5 ml	0.69	19.8	0.52	7.1
2.0 ml	0.67	16.8	0.54	6.1
3.0 ml	0.67	13.2	0.55	4.9

4. 결론

본 논문에서 염료감응형 태양전지에 적합한 TiO_2 paste를 제조하기 위하여 바인더인 ethyl cellulose와 α -terpineol의 비율을 조절하여 나노 다공성 TiO_2 막의 미세구조와 광학적 특성, 에너지변환 효율을 살펴보았다. FE-SEM 사진의 분석 결과로부터 ethyl cellulose와 α -terpineol의 함량이 각각 0.1 g, 1.5 ml이었을 경우 TiO_2 박막의 표면의 분산과 기공이 발달하고 에너지변환 효율이 가장 높게 나타나는 결과를 얻었다. 또한 α -terpineol의 함량이 1.5 ml인 경우 7.1 %의 가장 높은 에너지변환 효율을 나타내었고, V_{oc} 는 0.69 V, I_{sc} 는 19.8 mA/cm^2 으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 전남대학교 누리 광·전자부품산업 인력양성사업의 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] C. A. McKelvey, E. W. Kaler, J. A. Zasadzinski, B. Coldren, and H. T. Jung, "Templating hollow polymeric spheres from catanionic equilibrium vesicles: synthesis and characterization", *Langmuir*, Vol. 16, p. 8525, 2000.
- [2] K. J. Kim, G. S. Kim, J. S. Hong, T. S. Kang, and D. Kim, "Characterization of a composite film prepared by deposition of TiO₂ on porous Si", *Sol. Energy*, Vol. 64, p. 61, 1998.
- [3] N. G. Park and Y. S. Park, "Damage detection using spatially incomplete frequency response functions", *Mechanical Systems and Signal Processing*, Vol. 17(3), p. 519, 2003.
- [4] E. Stathatos, P. Lianos, V. Jovanovski, and B. Orel, "Dye-sensitized photoelectrochemical solar cells based on nanocomposite organic-inorganic materials", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, Vol. 169, p. 57, 2005.
- [5] 박남규, 김경곤, 고민재, "염료감응 태양전지 기술", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 7호, p. 3, 2008.
- [6] H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, G. Will, and P. Liu, "An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells", *Electrochem. Acta.*, Vol. 54, p. 1319, 2009.
- [7] B. Lee and J. Kim, "Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells by UV-O₃ treatment of TiO₂ layer", *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 9, p. 404, 2009.
- [8] W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee, and J. S. Song, "Dye-sensitized solar cells: scale up and current-voltage characterization", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 91, p. 1676, 2007.
- [9] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, and A. Hinsch, "Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 90, p. 1176, 2006.
- [10] Y. Kim, J. Y. Beom, R. Vittal, Y. Lee, N. G. Park, and K. J. Kim, "Low-temperature oxygen plasma treatment of TiO₂ film for enhanced performance of dye-sensitized solar cells", *J. Power Sources*, Vol. 175, p. 914, 2008.
- [11] K. H. Park and C. K. Hong, "Morphology and photoelectrochemical properties of TiO₂ electrodes prepared using functionalized plant oil binders", *Electrochem. Commun.*, Vol. 10, p. 1187, 2008.
- [12] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, M. Yanagida, H. Sugihara, and H. Arakawa, "Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of mesoporous titanium dioxide", *J. Mater. Chem.*, Vol. 16, p. 1287, 2006.
- [13] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10 %", *Thin Solid Films*, Vol. 516, p. 4613, 2008.
- [14] 김태홍, 김종성, "SWCNT를 이용한 FED용 paste 제조", *화학공학의 이론과 응용*, 12권, 1호, p. 992, 2006.