

불소 도핑 TiO₂ 염료감응형 태양전지의 전기화학적 특성

이성규 · 임지선 · 이영석[†]

충남대학교 정밀응용화학과
(2011년 4월 12일 접수, 2011년 4월 28일 심사, 2011년 5월 26일 채택)

Electrochemical Characterization of Fluorine Doped TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells

Sung Kyu Lee, Ji Sun Im, and Young-Seak Lee[†]

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, BK21-E²M, Chungnam National University,
Daejeon 305-764, Korea

(Received April 12, 2011; Revised April 28, 2011; Accepted May 26, 2011)

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 효율을 향상시키기 위하여 여러 조건에서 TiO₂에 불소를 도핑한 후 이를 이용하여 광전극을 제조하고 그 전기화학적 특성을 평가하였다. 불소 도핑된 TiO₂를 이용하여 제조된 염료감응형 태양전지의 에너지 전환 효율을 전류-전압 곡선을 통하여 계산하였다. TiO₂ 광전극을 불소 도핑함으로써 에너지 전환 효율이 최대 3배 이상 향상되었다. 이와 같은 결과는 불소 도핑 후 에너지 준위가 감소된 TiOF₂가 TiO₂와 혼재됨으로써 광전극 내에 용이한 전자 전달이 가능하고 이로 인하여 염료 감응형 태양전지의 효율이 향상된 것으로 여겨진다. 이는 IMPS (intensity-modulated photocurrent spectroscopy) 및 IMVS (intensity-modulated photovoltage spectroscopy) 분석에서도 불소가 도핑됨으로써 전자 전달이 빨라지고, 전자 재결합은 느려지는 결과를 확인할 수 있었다.

In this study, the fluorine doped TiO₂ was prepared as a photoelectrode in order to improve the efficiency of dye-sensitized solar cells and estimated the electrochemical characterizations. The energy conversion efficiency of the prepared dye-sensitized solar cells using fluorine doped TiO₂ was calculated from a current-voltage curve. The efficiency of prepared dye-sensitized solar cells was improved by about maximum three times by F-doping on TiO₂. It was suggested that the efficiency of dye-sensitized solar cells was improved by hybrid semiconductors of TiO₂/TiOF₂ in photoelectrode based on reduced TiOF₂ energy level via fluorine doping. It can be confirmed that the electron transport was faster but the electron recombination was slower by doping fluorine on TiO₂ in photoelectrode through intensity-modulated photocurrent spectroscopy and intensity-modulated photovoltage spectroscopy analysis.

Keywords: dye-sensitized solar cells, fluorine doping, electron transport, electron lifetime

1. 서 론

최근 부족한 화석 연료 및 심각한 환경 오염으로 인하여 이를 해결하고자 친환경 에너지에 많은 관심이 집중되고 있다. 친환경 에너지 중 태양에너지는 무한한 에너지를 가지는 가장 유용한 대체에너지원으로 인식되어 이를 이용한 에너지 전환 노력이 진행되고 있다. 그라첼(Grätzel) 등에 의하여 1991년에 소개된 염료감응형 태양전지(Dye-sensitized Solar Cell, DSSC)는 기존 실리콘 태양전지에 비하여 제조 비용이 저렴하고 제조 용이성, 다양한 응용 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 많은 장점에도 불구하고 아직 DSSC를 상용화하기에는 에너지 전환 효율이 너무 낮아 이를 해결하고자 하는 연구가 꾸준히 이루어지고 있다[1-6]. DSSC의 에너지 전환 효율 향상에 큰 영향을 미치는 구성 요소에는 태양전지의 광전극으로 이용되는 반도체 산화물이 있다. 반도체 산화물로는 주로 밴드 갭이 넓은 TiO₂와 Nb₂O₅, ZnO, SnO₂, WO₃, SrTiO₃, CeO₂, NiO 등 n형 전이금속 산화물들이 이

용되고 있으며, 에너지 전환 효율을 향상시키고자 반도체 산화물의 표면 개질에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[7-14]. 반도체 산화물의 표면 개질에는 전이금속 및 음이온 원소 도핑을 많이 이용되고 있는데 최근, 전이금속 중 Cr 및 Nb를 이용하여 DSSC의 에너지 전환 효율을 향상시켰다는 보고가 있다. Han 등은 Cr을 TiO₂에 도핑시킴으로써 Cr 도핑된 TiO₂가 DSSC의 에너지 전환 효율을 저해하는 전자 재결합의 방어층 역할을 함으로써 DSSC의 에너지 전환 효율을 향상시켰다고 보고하였고, Kim 등은 Nb를 TiO₂에 도핑을 시켜 전자 재결합을 방해하는 방어층 역할과 함께 전자 전달이 용이한 보조 전도층을 형성하여 4.1%의 효율이 향상되었다고 보고하였다[15,16]. 또한 N, B, 및 S 등의 음이온 원소를 TiO₂에 도핑시킴으로써 통하여 DSSC의 에너지 전환 효율을 향상시켰다는 연구가 보고되고 있다. Guo 등은 TiO₂에 N 도핑함으로써 최대 10.1%로 에너지 전환 효율을 향상시켰고, Tian 등은 boric acid를 이용하여 TiO₂에 B를 도핑함으로써 에너지 전환 효율을 9%로 향상시켰다고 보고하였다[17-20]. 불소 도핑된 TiO₂는 광분해 분야에서 활발히 진행되고 있고, TiO₂에 불소 도핑을

[†] 교신저자(e-mail: youngslee@cnu.ac.kr)

함으로써 새로운 흡수 띠 형성 및 TiO₂의 밴드 갭을 감소시켜 가시광 영역에서의 빛 흡수영역을 확장시켰다는 보고가 있다[21,22]. 하지만 DSSC 분야에서 불소 도핑된 TiO₂ 연구는 아직 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 TiO₂의 에너지 준위를 조절하고 광전극 내의 전자 전달을 향상시키고자, 개질 방법 및 공정이 단순한 직접 불소화 방법을 이용하여 TiO₂ 표면을 개질하고 광전극을 제조하였다. 또한, 광전극의 전기화학적 특성을 평가함으로써 불소 도핑 효과가 DSSC의 에너지 전환 효율에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. TiO₂ 광전극용 불소 도핑

TiO₂ (아나타제, 99.7%, Aldrich Co.)에 불소를 도핑하기 위하여 반응기, 버퍼탱크, 불소 및 질소 실린더 진공펌프 등으로 구성된 불소화 장비를 이용하였다[23]. TiO₂는 일정 TiO₂ 분말을 반응기 안에 넣은 후 10 °C/min의 속도로 승온하여 각각 200, 300, 400 °C의 반응온도에서 도핑되었다. 이때, 불소화 조건은 총 압력 1 bar, 반응시간 30 min으로 고정하였다. 불소 도핑된 TiO₂의 샘플은 각각 반응온도에 따라 F200-TiO₂, F300-TiO₂ 및 F400-TiO₂로 명명하였고, 미처리한 TiO₂의 샘플은 N-TiO₂로 명명하였다.

2.2. 광전극 및 상대전극 제조

광전극 코팅을 위한 페이스트는 준비된 N-TiO₂, F200-TiO₂, F300-TiO₂ 및 F400-TiO₂ 샘플 각각 2 g을 7 Wt%의 PEG 수용액(poly ethylene glycol, molecular weight (Mw) : 30000) 7 mL, 에탄올(ethanol, Fw: 46.07) 5 mL, 터피에놀(terpienol, Fw : 154.25) 1.5 mL와 함께 80 °C에서 교반시켜 각각의 N-TiO₂, F200-TiO₂, F300-TiO₂ 및 F400-TiO₂ 페이스트를 제조하였다.

전극의 기판으로 이용된 FTO glass (fluorine doped tin oxide, Solaronix)는 프로판올, 에탄올, 증류수 순으로 세척하여 표면 불순물을 제거 후 상온에서 건조되었다. 세척된 FTO glass 위에 준비된 페이스트는 스크린 프린팅법을 통하여 4 μm 두께, 1 cm × 1 cm의 면적으로 코팅되었다. 코팅된 FTO glass는 70 °C 오븐에서 1 h 동안 건조 후 공기분위기에서 30 min 동안 450 °C로 열처리되었다. 열처리 과정을 거친 후 염료 흡착은 70 mg의 염료(Ruthenium535-bis TBA, Solaronix)와 acetonitrile 25 mL, r-butyrolactone 25 mL의 혼합으로 제조된 염료액에 코팅된 FTO glass를 담지시켜 상온에서 24 h 동안 진행되었고, 이후 상온에서 건조되었다.

상대전극은 Pt 페이스트(Pt-1, DYESOL)를 구입하여 광전극과 동일한 방법으로 제조하였다. 셀 조립 후에 원활히 전해액을 넣어주기 위하여 작은 구멍을 Pt가 코팅된 전극의 양 끝에 뚫어주었다.

2.3. DSSC 셀 조립

상기 제조된 광전극과 상대전극은 접합용 필름인 surlyn (SX1170-25PF, Solaronix)을 이용하여 접착되었다. Surlyn 필름을 광전극과 상대전극 사이에 넣고 100 °C 오븐에서 4 min 정도 열처리하여 두 전극을 접착하였다. 전해액(AN-50, Solaronix)은 상대전극에 뚫었던 작은 구멍을 통하여 넣어주고 박막유리와 surlyn 필름을 이용하여 작은 구멍을 막아 셀을 조립하였다.

2.4. 분석 방법

아나타제 TiO₂ 및 불소 도핑된 TiO₂의 결정구조는 X-ray Diffraction

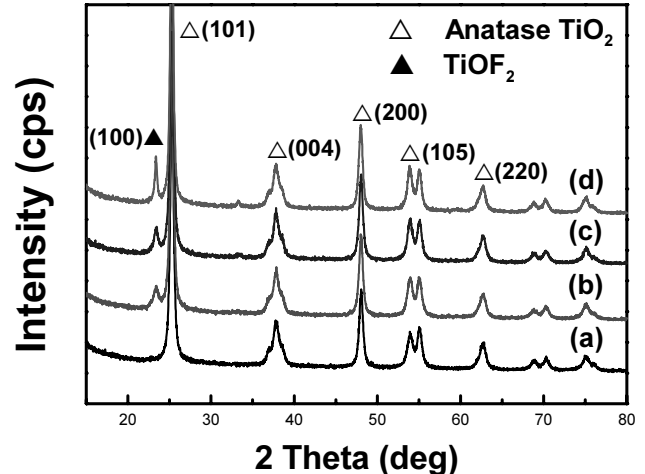


Figure 1. XRD peaks of (a) N-TiO₂, (b) F200-TiO₂, (c) F300-TiO₂, and (d) F400-TiO₂.

(XRD, D/MAX-2200 Ultima/PC, Rigaku, Japan)을 통하여 분석하였고, 원소 분석 및 결합 구조는 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, MultiLab 2000 spectrometer, England)분석을 통하여 확인하였다.

전기화학적 특성평가는 100 mW/cm², AM 1.5의 조건으로 Solar Simulator (Pecell Technologies, PEC-L11) 및 Photocurrent-Voltage (I-V) curve analyzer (IVIUM Technologies, PECK2400-N, version 2.1)로 전류-전압 곡선을 나타내어 에너지 전환 효율을 계산하였고, 전지 내에 전자 전달 속도(intensity-modulated photocurrent spectroscopy, IMPS) 및 전자 재결합 속도(intensity-modulated photovoltage spectroscopy, IMVS)는 ModuLight-module (IVIUM Technologies)을 이용하여 측정 후 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소 도핑된 TiO₂의 결정 구조 분석

아나타제 TiO₂ 및 불소 도핑된 TiO₂의 XRD분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 N-TiO₂는 2θ = 25.28°에서 아나타제 TiO₂ (JCPDS card no. 21-1272)의 피크인 (101)면 회절 피크를 통하여 순수한 아나타제 TiO₂결정 구조를 확인할 수 있었다[24]. 반면, 불소 도핑된 F200-TiO₂ 및 F300-TiO₂, F400-TiO₂ 샘플은 아나타제 TiO₂의 피크와 2θ = 23.49°에서 TiOF₂ (JCPDS card no. 01-0490)의 특성 피크인 (100)면 회절 피크를 통하여 아나타제/TiOF₂ 혼성형 결정 구조가 확인되었다[25].

제조된 TiO₂의 TiOF₂ 분율은 XRD 분석 결과로부터 식 (1)을 이용하여 계산되었다[26].

$$X = (1 + 0.8I_A/I_F)^{-1} \quad (1)$$

식 (1)에서 X는 아나타제/TiOF₂ 혼성형 TiO₂에서의 TiOF₂ 분율을 나타내고, Bruker EVA 소프트웨어를 통하여 I_A (2θ = 25.28°의 아나타제 TiO₂) 및 I_F (2θ = 23.49°의 TiOF₂)의 XRD 회절 피크 값을 산출하였다. Table 1에 나타난 것처럼, 불소화 반응온도가 증가함에 따라 TiOF₂ 분율도 증가하는 것을 알 수 있었다.

또한 XRD 결과 값을 통하여 L_c 값 및 L_a 값을 계산할 수 있는데 L_c 값은 c축의 결정 크기를 나타내고, L_a 값은 a축의 결정 크기를 나타

Table 1. Fraction of TiOF₂ with Fluorine Doped TiO₂

The sample name	TiOF ₂ fraction (%)
N-TiO ₂	-
F200-TiO ₂	14.2
F300-TiO ₂	16.6
F400-TiO ₂	19.9

Table 2. Surface Contents of TiO₂

The samples name	Surface contents (at. %)			F-1	F-2
	Ti _{2p}	O _{1s}	F _{1s}	(Physical F-atoms)	(Substitution F-atoms)
N-TiO ₂	23.3	76.7	-	-	-
F200-TiO ₂	19.4	63.4	17.2	100	0
F300-TiO ₂	20.1	63.8	16.1	93.1	6.9
F400-TiO ₂	20.8	66.2	13.0	89.4	10.6

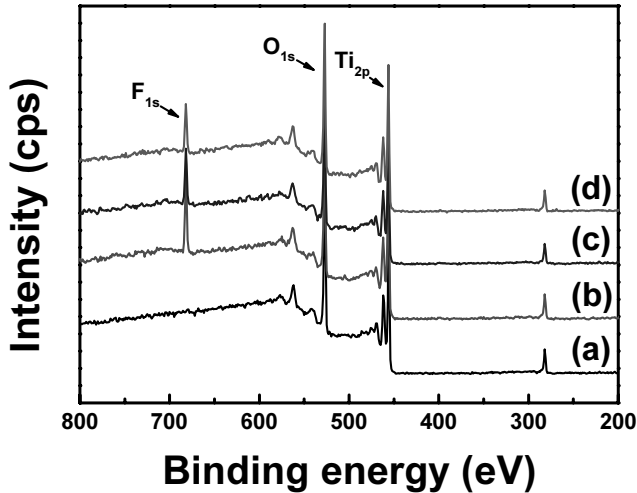


Figure 2. XPS survey of (a) N-TiO₂, (b) F200-TiO₂, (c) F300-TiO₂ and (d) F400-TiO₂.

낸다. L_c 값 및 L_a 값은 다음과 같은 Scherrer's 방정식을 통하여 계산되었다[27,28].

$$L_c = (0.91 \times \lambda) / (B_{2\theta} \times \cos \theta) \tag{2}$$

$$L_a = (1.84 \times \lambda) / (B_{2\theta} \times \cos \theta) \tag{3}$$

식 (2)와 (3)에서 λ는 파장을 나타내고, B_{2θ}는 나타낸 피크의 폭, θ는 Bragg 각 값, 0.91과 1.84는 각각 L_c 및 L_a의 상수 값을 나타낸다. N-TiO₂의 L_c 및 L_a 값은 각각 34.2 nm, 65.1 nm로 계산되었다. 반면, 불소 도핑된 F200-TiO₂ 샘플의 L_c 및 L_a 값은 각각 32.2 nm, 61.1 nm로써 불소화를 함으로써 결정 크기는 감소하였다. 이와 같은 결과는 불소가 TiO₂에 도핑되는 과정에서 불소 가스의 강한 반응성으로 인하여 결정 크기가 감소되었다고 여겨진다. 또한 F300-TiO₂ 샘플의 L_c 및 L_a 값은 각각 32.1 nm, 60.9 nm로 계산되었고, F400-TiO₂ 샘플의 L_c 및 L_a 값은 각각 31.3 nm, 59.2 nm로 계산되었다. 불소화 반응 온도가 증가할수록 TiO₂의 결정 크기는 작은 변화이지만 감소하는 것을 알 수 있었다.

3.2. 불소 도핑된 TiO₂의 표면 관능기 분석

불소 도핑된 TiO₂의 XPS 분석을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 알 수 있듯이 미처리한 N-TiO₂에서는 불소 피크가 나타나지 않았고, 불소 도핑된 TiO₂는 685 eV 부근에서 F_{1s} 피크를 확인할 수 있었다. 아나타제 TiO₂ 및 불소 도핑된 TiO₂의 표면조성 및 성분 비율에 대한 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 것처럼 N-TiO₂에는 F의 함량은 전혀 나타나지 않았고, 불소 도핑된 TiO₂는 F200-TiO₂ 및 F300-TiO₂, F400-TiO₂의 순으로 불소화 반응 온도가 증가할수록 TiO₂ 표면

의 불소 함량이 감소하는 것을 알 수 있었다. F200-TiO₂ 및 F300-TiO₂, F400-TiO₂의 각각의 F_{1s} XPS 분석결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 불소 도핑된 TiO₂는 2개의 특성피크를 확인할 수 있었다. 먼저 685.3 eV에서 보여지는 F-1은 TiO₂ 표면에 흡착된 불소 원자를 나타내고, 687.9 eV의 F-2는 TiO₂ 격자 안에 치환된 불소 원자를 나타낸다[25,29]. Table 2에 나타냈듯이 F-1의 함량은 F200-TiO₂ 및 F300-TiO₂, F400-TiO₂ 각각 100%, 93.1% 그리고 89.4%으로 불소화 반응 온도가 높을수록 감소하였다. 반면, F-2의 함량은 F200-TiO₂ 및 F300-TiO₂, F400-TiO₂ 각각 0%, 6.9% 그리고 10.6%으로 불소화 반응 온도가 높을수록 증가하였다. TiO₂ 표면에 흡착된 불소 원자를 나타내는 F-1의 함량은 불소화 반응 온도가 증가할수록 함량은 감소하였고, F-2의 함량은 불소화 반응 온도가 증가할수록 함량은 증가하였다. 이와 같은 결과는 불소화 반응 중 불소가 TiO₂ 격자 내에 산소와 치환 반응을 일으킨 것으로 여겨진다[21,29].

3.3. 불소 도핑된 DSSC의 I-V 곡선

DSSC의 전기화학적 특성 평가는 일반적으로 전류-전압(I-V) 곡선으로 계산될 수 있다. 개로전압(V_{oc})과 단락전류(I_{sc})은 각각 I = 0 mA 및 V = 0 V일 때 측정된 값이고, 최대전압(V_{max})과 최대전류(I_{max})는 측정된 I-V 곡선에서 최대전력(P_{max})을 가질 때의 전압과 전류를 의미한다. 따라서, 최대전력은 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$P = V \times I \tag{4}$$

또한, 에너지 전환 효율을 나타내는 인자인 Fill Factor (FF)와 그 효율(η)은 다음 식으로 계산할 수 있다[30-32].

$$FF = (V_{max} \times I_{max}) / (V_{oc} \times I_{sc}) \tag{5}$$

$$\eta (\%) = [(V_{oc} \times I_{sc} \times FF) / (P_{in} \times S)] \times 100 (\%) \tag{6}$$

식 (6)에서 P_{in}, S는 각각 조사된 빛의 세기(100 mW/cm²)와 제조된 전극의 면적(1 cm²)을 나타낸다.

본 실험에서 불소 도핑된 TiO₂를 이용하여 제조된 DSSC는 I-V 곡선을 측정하였고, 이를 Figure 4에 나타내었다. 또한, Figure 4로부터 식 (5), (6)을 이용하여 계산된 값을 Table 3에 나타내었다. Figure 4에서 알 수 있듯이 불소가 도핑됨으로써 I_{sc} 값과 V_{oc} 값이 모두 증가한 것을 확인하였고, V_{oc}값보다는 I_{sc}값이 보다 큰 변화를 보였다. N-TiO₂ 및 F200-TiO₂, F300-TiO₂, F400-TiO₂로 제조된 DSSC의 I_{sc}값은 각각 2.3, 5.2, 6.9 그리고 6.2 mA/cm²으로 측정되었고, 불소 도핑된 TiO₂로 제조된 DSSC의 I_{sc}값이 미처리한 TiO₂로 제조된 DSSC보다 최대 3배 이상 증가하였음을 알 수 있었다. 이에 따라 FF 값은 각각 51.1, 57.1, 62.9 그리고 56.1%로 계산되었고, 에너지 전환 효율 값은 각각 0.7, 1.9, 2.5 그리고 2.2%로 계산되었다. 불소 도핑된 TiO₂로 제조된 DSSC

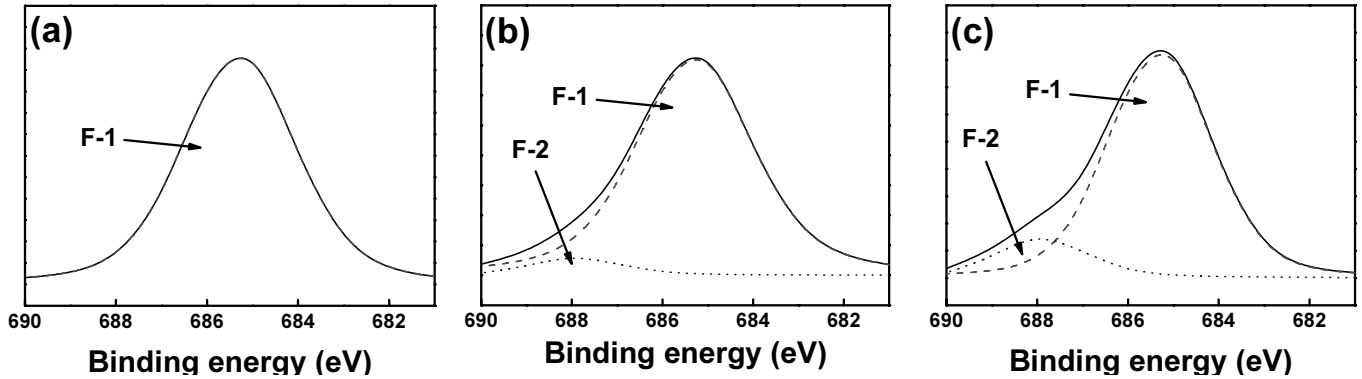


Figure 3. XPS peaks of F1s (a) F200-TiO₂, (b) F300-TiO₂ and (c) F400-TiO₂.

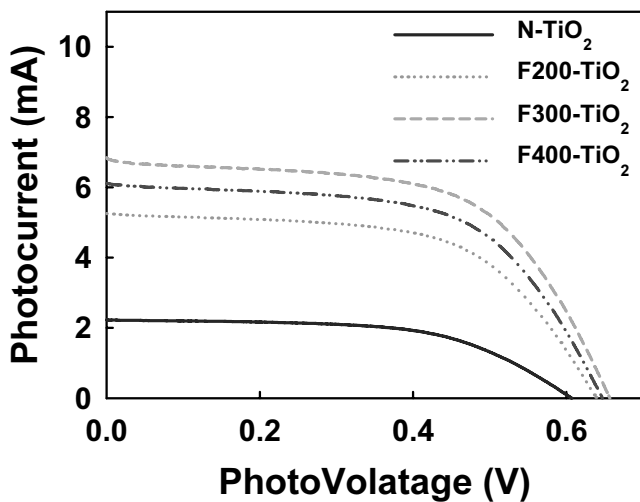


Figure 4. I-V characteristics of the DSSC with N-TiO₂, F200-TiO₂, F300-TiO₂ and F400-TiO₂.

의 에너지 전환 효율 중에서 F300-TiO₂로 제조된 DSSC의 효율 값이 2.5%로 가장 높은 값을 나타내며, F400-TiO₂로 제조된 DSSC의 효율 값이 오히려 2.2%로 감소한 것을 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 TiO₂의 입자 크기가 불소화 반응 후 감소됨으로써 전해액과 염료와의 접촉면적이 향상되어 DSSC의 효율 값이 향상되었다고 여겨진다. 또한 불소 도핑 후 에너지 준위가 낮아진 TiOF₂가 생성됨으로써 보조적인 전도대를 형성되어 광전극 내에서의 전자 전달이 용이하게 된다[21,29]. 용이한 전자 전달로 인하여 에너지 전환 효율이 향상된 것으로 판단된다. 그러나 400 °C에서 불소화 처리된 F400-TiO₂ 샘플은 에너지 준위가 낮아진 TiOF₂ 함량이 과량으로 존재함으로써 광전극 내의 전체적인 에너지 준위를 감소시켜 DSSC의 에너지 전환 효율이 감소된 것으로 여겨진다.

3.4. 불소 도핑된 DSSC의 IMPS 및 IMVS

불소 도핑된 TiO₂로 제조된 DSSC의 IMPS는 단락회로 조건에서 측정되었다. IMPS는 빛을 받아 염료로부터 여기된 전자가 반도체 산화물을 통과하여 전도성 유리 기판, 즉 FTO glass에 도달하는 평균 시간을 의미하고 이를 전자 전달 시간(electron transport time, τ_e)이라 한다. 또한 IMVS는 개방회로 조건에서 측정되고 여기된 전자가 전해액 또는 염료로 다시 재결합되는 평균 시간을 의미하고 이를 전자 재결

Table 3. Photovoltaic Parameters of DSSC

	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
N-TiO ₂	0.6	2.3	51.1	0.7
F200-TiO ₂	0.6	5.2	57.1	1.9
F300-TiO ₂	0.7	6.9	62.9	2.5
F400-TiO ₂	0.7	6.2	56.1	2.2

합 시간(electron recombination time, τ_r)이라고 한다[33-36].

IMPS와 IMVS는 다음 식을 이용하여 계산될 수 있다.

$$\text{IMPS} (\tau_e) = 1/2 \times 3.14 \times f_{\min} \quad (7)$$

$$\text{IMVS} (\tau_r) = 1/2 \times 3.14 \times f_{\min} \quad (8)$$

여기서 f_{\min} 는 측정된 IMPS 및 IMVS의 그래프에서 최저점의 주파수를 의미한다.

불소 도핑된 TiO₂를 이용하여 제조된 DSSC의 IMPS 및 IMVS를 각각 Figure 5(a), (b)에 나타내었다. Figure 5(a)에서 알 수 있듯이, 불소 도핑된 TiO₂로 제조된 DSSC의 반원 크기가 미처리 TiO₂로 제조된 DSSC의 반원 크기보다 감소하는 것을 알 수 있었다. 측정된 반원의 최저점의 주파수는 식 (7)에 대입하여 IMPS 값을 계산한 결과, N-TiO₂와 F200-TiO₂, F300-TiO₂, F400-TiO₂의 전자 전달 시간은 각각 8.6×10^{-5} , 6.8×10^{-5} , 4.4×10^{-5} 그리고 5.5×10^{-5} s로 불소를 도핑함으로써 제조된 DSSC의 전자 전달이 최대 2배 정도 빨라진 것으로 계산되었다. Figure 5(b)에 나타낸 IMVS 결과에서는 불소 도핑된 TiO₂로 제조된 DSSC의 반원 크기가 미처리 TiO₂로 제조된 DSSC의 반원 크기보다 증가하는 것을 알 수 있었고, 식 (8)을 이용하여 계산함으로써 N-TiO₂와 F200-TiO₂, F300-TiO₂, F400-TiO₂의 전자 재결합 시간은 각각 3.6×10^{-2} , 4.5×10^{-2} , 5.6×10^{-2} 그리고 5.3×10^{-2} s로 불소를 도핑함으로써 제조된 DSSC의 전자 재결합은 최대 1.5배 정도 느려진 것으로 계산되었다.

이와 같은 결과는 전술했듯이 불소화 반응을 통하여 생성된 TiOF₂가 광전극 내 전자 전달하는데 있어 보조적인 전도대를 형성함으로써 전자 전달을 용이하게 되어 전자 전달 시간이 짧아지고 전자 재결합 시간은 느려진 것으로 여겨진다. 하지만 F300-TiO₂와 비교하였을 때 오히려 F400-TiO₂의 전자 전달은 느려지고 전자 재결합은 빨라짐을 확인할 수 있었다. 이는 F400-TiO₂에 TiOF₂가 과량으로 존재하게 되어 광전극 내의 에너지 준위가 낮아져 F300-TiO₂에 보다 전자 전달

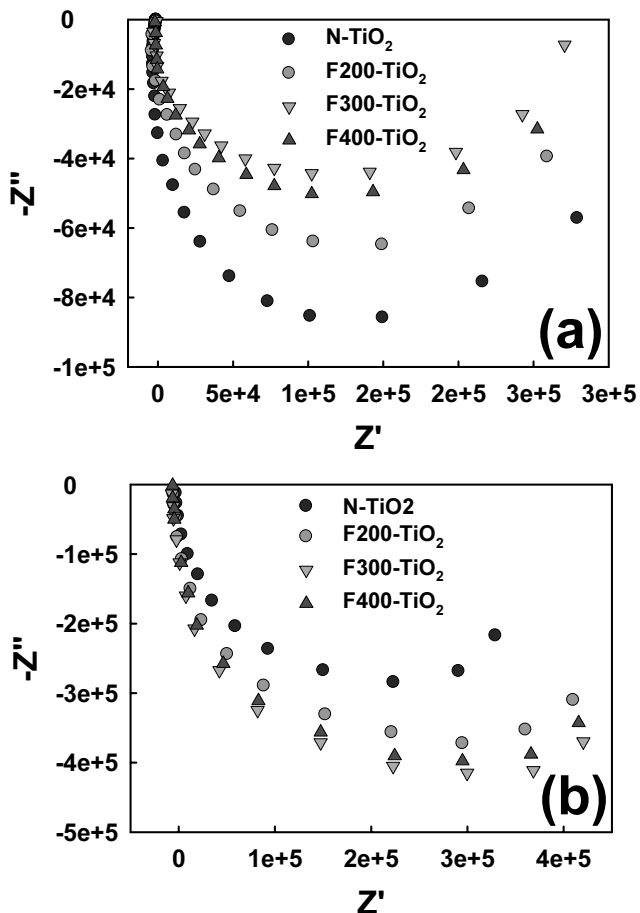


Figure 5. The IMPS response plot (a) and IMVS response plot, (b) of N-TiO₂, F200-TiO₂, F300-TiO₂ and F400-TiO₂.

시간은 느려지고 전자 재결합 시간은 짧아진 것으로 여겨진다.

3.5. 불소 도핑된 DSSC의 메커니즘

상기 얻어진 결과로부터 불소 도핑된 TiO₂로 제조된 DSSC의 메커니즘을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)는 불소 도핑되지 않은 N-TiO₂로 제조된 DSSC의 원리를 나타낸 것으로써 염료가 빛을 받아 HOMO에서 LUMO로 전자가 여기되면 여기된 전자는 반응 ①과 같이 TiO₂의 전도대로 전달되고 반응 ②처럼 전도성 유리 기판인 FTO glass로 전달되어 DSSC가 구동된다. 하지만 이때 반응 ③에 나타난 것처럼 전달된 전자는 TiO₂에 주입되는 속도 및 통과하는 속도의 차이로 인하여 일부만 전달되고, 나머지 전자는 다시 전해질 및 염료와 재결합함으로써 전지의 효율이 감소하게 된다[37,38]. 한편, Figure 6 (b)은 본 연구에서 수행한 불소 도핑된 TiO₂를 이용한 DSSC의 메커니즘을 나타내었다. TiO₂에 불소를 도핑시킴으로써 형성된 TiOF₂는 광전극 내에 TiO₂와 혼성하게 된다. TiOF₂의 에너지 준위는 TiO₂의 에너지 준위보다 약간 낮은 위치에 존재하게 되어 여기된 전자가 FTO glass로 전달되는데 보조적인 역할로써 반응 ④와 같이 전자 전달이 용이하게 이루어진다[21,29]. 이에 따라 광전극 내의 전자 전달 속도는 향상될 것으로 여겨진다. 향상된 전자 전달로 인하여 전해질 및 염료와 일어나는 전자의 재결합은 감소되고, 이에 따라 DSSC의 에너지 전환 효율은 향상될 것으로 기대된다. 하지만 TiOF₂의 함량이 과량으로 존재하게 되면 광전극 내의 전체적인 에너지 준위가 낮아져

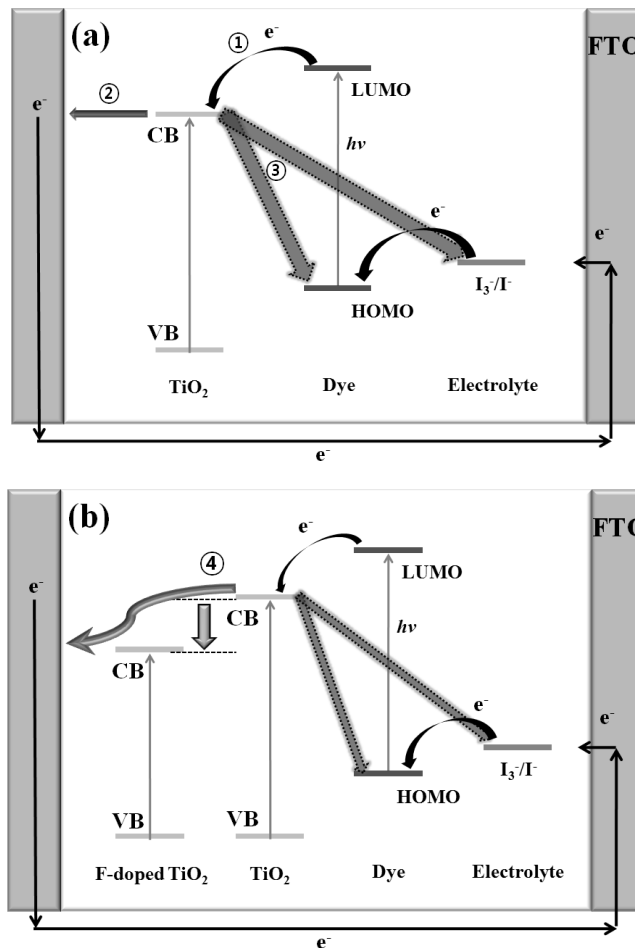


Figure 6. Suggested mechanism of improved efficiency of prepared DSSC using (a) N-TiO₂ and (b) fluorine doped TiO₂.

오히려 에너지 전환 효율은 감소될 것으로 여겨진다.

4. 결 론

DSSC의 효율을 향상시키고자 직접불소화 방법을 통하여 불소를 TiO₂ 표면에 도핑하였다. 불소 도핑된 TiO₂는 XRD 분석을 통하여 아나타제/TiOF₂ 혼성형 결정구조 및 불소 도핑 후 감소된 입자 크기를 확인하였고, XPS 분석을 통하여 불소화 반응온도가 증가할수록 TiO₂ 표면의 불소 함량이 감소하는 것을 확인하였다. 제조된 DSSC의 에너지 전환 효율을 계산한 결과, 미처리 TiO₂ 및 F200-TiO₂, F300-TiO₂, F400-TiO₂의 효율 값이 각각 0.7, 1.9, 2.5 그리고 2.2%로 불소 도핑을 함으로써 에너지 전환 효율 값이 최대 3배 이상 향상되었다. 이와 같은 결과는 TiO₂에 불소화를 함으로써 TiO₂의 결정 크기가 감소되어 전해액과 염료와의 접촉 면적이 향상되고, 불소 도핑 후 형성된 TiOF₂가 전자 전달의 보조적 역할을 하여 광전극 내에서의 전자 전달이 용이하게 된다. 용이한 전자 전달로 인하여 에너지 전환 효율이 향상된 것으로 여겨지며, IMPS 및 IMVS 결과에서 짧아진 전자 전달 시간 및 느려진 전자 재결합 시간을 확인할 수 있었다. 하지만 F400-TiO₂ 샘플에서는 TiOF₂ 함량이 과량으로 존재하게 되어 광전극 내의 전체적인 에너지 준위를 감소시켜 DSSC의 에너지 전환 효율이 감소된 것으로 여겨진다.

참고 문헌

1. C. Li, X. Yang, R. Chen, J. Pan, H. Tian, H. Zhu, X. Wang, A. Hagfeldt, and L. Sun, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1863 (2007).
2. H. Matsui, K. Okada, T. Kitamura, and N. Tanabe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1110 (2009).
3. J. Chen, C. Li, J. L. Song, X. W. Sun, W. Lei, and W. Q. Deng, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7508 (2009).
4. Y. Zhang, Y. Shen, F. Gu, M. Wu, Y. Xie, and J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 85 (2009).
5. J. S. Im, S. K. Lee, and Y. S. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2164 (2011).
6. Z. Tian, M. Huang, B. Zhao, H. Huang, X. Feng, Y. Nie, P. Shen, and S. Tan, *Dyes Pigment.*, **87**, 181 (2010).
7. M. K. I. Senevirathna, P. K. D. D. P. Pitigala, E. V. A. Premalal, K. Tennakone, G. R. A. Kumara, and A. Konno, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 544 (2007).
8. P. Qin, M. Linder, T. Brinck, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Sun, *Adv. Mater.*, **21**, 2993 (2009).
9. B. Tan, E. Toman, Y. Li, and Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4162 (2007).
10. C. S. Chou, Y. J. Lin, R. Y. Yang, and K. H. Liu, *Adv. Powder Technol.*, **22**, 31 (2011).
11. A. Kay, and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **14**, 2930 (2002).
12. N. G. Park, M. G. Kang, K. M. Kim, K. S. Ryu, and S. H. Chang, *Langmuir*, **20**, 4246 (2004).
13. J. P. Guo and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, **351**, 290 (1999).
14. Q. Zhang, T. P. Chou, B. Russo, S. A. Jenekhe, and G. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2402 (2008).
15. C. Kim, K. Kim, H. Y. Kim, and Y. S. Han, *J. Mater. Chem.*, **18**, 5809 (2008).
16. S. Lee, J. H. Noh, H. S. Han, D. K. Yim, D. H. Kim, J. K. Lee, J. Y. Kim, H. S. Jung, and K. S. Hong, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 6878 (2009).
17. S. H. Kang, H. S. Kim, J. Y. Kim, and Y. E. Sung, *Mater. Chem. Phys.*, **124**, 422 (2010).
18. S. J. Kim, S. M. Yun, H. Kim, and Y. S. Lee, *Carbon Lett.*, **10**, 123 (2009).
19. T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, and I. Imai, *Nano Lett.*, **5**, 2543 (2005).
20. H. Tian, L. Hu, C. Zhang, S. Chen, J. Sheng, L. Mo, W. Liu, and S. Dai, *J. Mater. Chem.*, **21**, 863 (2011).
21. D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita, and N. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 579 (2005).
22. J. He, Q.Z. Cai, Y. G. Ji, H. H. Luo, D. J. Li, and B. Yu, *J. Alloy. Compd.*, **482**, 476 (2009).
23. J. S. Im, I. J. Park, S. J. In, T. Kim, and Y. S. Lee, *J. Fluor. Chem.*, **130**, 1111 (2009).
24. M. V. Jorge, F. R. Claudio, C. Sergio, B. Pedro, and H. L. Victor, *Mater. Charact.*, **58**, 233 (2007).
25. K. Lv, J. Yu, L. Cui, S. Chen, and M. Li, *J. Alloy. Compd.*, **509**, 4557 (2011).
26. S. Wei, B. Peng, L. Chai, Y. Liu, and Z. Li, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **18**, 1145 (2008).
27. S. Atul, K. Takashi, and T. Akira, *Carbon*, **38**, 1977 (2000).
28. A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, and I. Y. Chan, *Microporous Mesoporous Mat.*, **117**, 75 (2009).
29. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, and N. K. Labhsetwar, *J. Fluor. Chem.*, **126**, 69 (2005).
30. J. Wu, G. Xie, J. Lin, Z. Lan, M. Huang, and Y. Huang, *J. Power Sources*, **195**, 6937 (2010).
31. Y. Lee and M. Kang, *Mater. Chem. Phys.*, **122**, 284 (2010).
32. L. N. Lewis, J. L. Spivack, S. Gasaway, E. D. Williams, J. Y. Gui, V. Manivannan, and O. P. Siclován, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 1041 (2006).
33. J. Krulger, R. Plass, M. Grätzel, P. J. Cameron, and L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7536 (2003).
34. L. M. Peter and K. G. U. Wijayantha, *Electrochim. Acta*, **45**, 4543 (2000).
35. S. M. Waita, B. O. Aduda, J. M. Mwabara, C. G. Granqvist, S. E. Lindquist, G. A. Niklasson, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *J. Electroanal. Chem.*, **605**, 151 (2007).
36. W. Guo, L. Wu, Z. Chen, T. Ma, G. Boschloo, and A. Hagfeldt, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **219**, 180 (2011).
37. L. Lu, R. Li, K. Fan, and T. Peng, *Sol. Energy*, **84**, 844 (2010).
38. L. Dupuy, S. Haller, J. Rousset, F. Donsanti, J. F. Guillemoles, D. Lincot, and F. Decker, *Electrochem. Commun.*, **12**, 697 (2010).