Appl. Chem. Eng., Vol. 22, No. 2, April 2011, 190-195

염료감응 태양전지의 TiO_2 전극의 다중층 및 $TiCl_4$ 처리에 따른 효과

김경옥 · 김기원* · 조권구* · 류광선†

울산대학교 화학과, *경상대학교 신소재공학부
(2010년 12월 22일 접수, 2011년 2월 8일 채택)

Effects of Multi-layer and $TiCl_4$ Treatment for TiO_2 Electrode in Dye-sensitized Solar Cell

Gyeong-Ok Kim, Ki-Won Kim*, Kwon-Koo Cho*, and Kwang-Sun Ryu†

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea
**i-cube center, ITRC for Energy Storage and Conversion, Gyeongsang National University, Gyeongnamdo 660-701, Korea*
(Received December 22, 2010; Accepted February 8, 2011)

다중층을 형성하여 광자를 가두는 효과와 산란층의 효과를 보고, $TiCl_4$ 처리를 통해 전극에서의 전자의 재결합이 줄어드는 정도와 그에 따른 효과를 알아보기 위하여 여러 가지 방법으로 TiO_2 전극을 형성하고, 가장 최적의 전극 조건을 알아보았다. 각 전극의 특성을 알기 위해서 I-V 곡선, UV-VIS 분광기, EIS, IPCE를 측정하였다. 그 결과, I-V 곡선을 통해 한 층 보다는 다중층이 효율이 더 높은 것을 확인할 수 있었고, 기판 표면과 전극표면에 $TiCl_4$ 처리를 함으로써 EIS분석을 통해 반응저항이 감소하여 효율이 증가함을 확인할 수 있었다. 여러 전극 조건 중 산란층을 지닌 전극이 기본 한 층을 사용한 전극의 효율보다 약 19% 정도 높아짐을 확인하였다. 이러한 효율의 증가는 장파장을 투과하는 빛이 산란층을 통과할 때 전자 이동 경로가 길어지게 되어 단락전류의 값을 증가시키기 때문이다. 이에 따라, J_{SC}는 약 10% 정도 증가하였으며, IPCE는 최대 피크에서 약 12%가 향상되는 특성을 보였다.

To investigate the photon-trapping effect and scattering layer effect of TiO_2 multi-layer in dye-sensitized solar cell (DSSC) and the degree of recombination of electrons at the electrode treated $TiCl_4$, we formed electrodes of different conditions and obtained the most optimal electrode conditions. To estimate characteristics of the cell, IV curve, UV-Vis spectrophotometer, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) were measured. As a result, we confirmed that the multi-layer's efficiency was higher than that of monolayer in the IV curve and the performance of $TiCl_4$ treated electrode was increased according to decreasing the impedance of EIS. Among several conditions, the efficiency of the cell with scattering layer is higher than that of a layer with the base electrode about 19%. Because the light scattering layer enhances the efficiency of the transmission wavelength and has long electron transfer path. Therefore, the value of the short circuit current increases approximately 10% and IPCE in the maximum peak also increases about 12%.

Keywords: *scattering layer, $TiCl_4$ treatment, higher efficiency, DSSC*

1. 서 론

태양전지는 구조에 따라 크게 웨이퍼 구조(벌크 실리콘 태양전지), 박막구조(화합물 태양전지, 유기 폴리머 태양전지 등), 광전기화학구조(염료감응 태양전지)로 분류할 수 있다. 현재 전 세계적으로 가장 많이 개발되었고, 또한 실제로 쓰이고 있는 태양전지는 실리콘 태양전지를 들 수 있는데, 거의 이론적 한계점에 다다른 수치를 기록하고 있고 대량 생산에 있어서, 특수한 공정에 의해 기존의 화석 에너지를 대체할 만한 경제적 가치가 부족하다는 단점이 있기 때문에 이에 따라 비정질 실리콘 태양전지나 다결정 실리콘 태양전지, CdTe와 같이 생산 비용이 적게 드는 분야로 연구되고 있는 실정이다. 하지만 비용 절감에 따른 효율 감소 현상이 나타남에 따라 좀 더 새로운 태양전지가 필요하게 되었다. 태양광을 전기로 바꿔주는 태양전지는 지금까지 대부분 실리콘반도체를 이용한 것이었지만 최근 특성 실리콘을 전혀 사용하지 않고 특정 천연염료를 사용해 햇빛을 전기로 바꿔주는 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)에 대한 관심이 높아지고 있다.

1991년 스위스 EPEL의 미카엘 그라첼 교수가 처음 개발에 성공하여 네이처에 발표한 염료감응 태양전지는 투명하고 유연하게 제작 가능하여 다양한 응용제품에 적용할 수 있고, 다양한 염료를 사용하여 수많은 색상을 구현할 수 있다. 그리고 생산비용이 기존 태양전지의 1/3～1/5에 불과하고[1] 에너지 변환 효율이 약 11% 정도로 높은 에너지 변환 효율을 가지기 때문에 많은 관심을 받고 있다[2].

염료감응 태양전지는 세 개의 중요한 구성성분을 가지고 있다. 에

† 교신저자 (e-mail: ryuks@ulsan.ac.kr)

너지를 저장하고 exciton을 생성하기 위한 염료[3,4], 전자를 효과적으로 이동할 시킬 수 있는 나노구조물의 금속 산화물[5-7], 염료와 금속 산화물의 작동을 도와주는 산화-환원 전해질 혹은 홀 전도체 물질이 있다[8,9]. 작동원리는 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료 분자는 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성막으로 전달되어 전류를 발생 시키게 된다. 염료 분자에 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되는 것이다[10].

1991년에 그라첼 연구팀은 나노결정의 TiO_2를 이용한 7% DSSC[2]를 발표한 이후, 1993년에 빠르게 10% 효율을 달성하였다[11]. 그러나 지난 17년 동안 세계 최고의 효율은 약 11% 그치고 있으며 기본적인 구조나 물질에 관한 컨셉은 거의 변함이 없는 상태이다.

DSSC의 발전에 있어서 높은 다공성의 나노 크기의 결정성 필름이 매우 중요한 역할을 한다. TiO_2 필름은 염료의 흡착을 극대화 할 수 있는 높은 내부 표면적과 함께 광학적으로 투명성이 뛰어나기 때문에 현재까지 가장 많이 쓰이고 있다. 이 외에도 비용이 싸고 쉽게 만들 수 있으며 화학적으로 매우 안정하다는 장점이 있다[12,13].

최적화된 전극은 10~20 nm의 높은 표면적을 가지고 있는 구형 입자로 구성되어 있으며, 약 10~14 μm 두께를 가진다. 전극을 형성시키는 방법으로 두 층을 만들거나, 전극에 조밀한 TiO_2 층을 형성시켜 주거나 입자 크기가 다른 두 가지 페이스트를 이용하는 연구가 보고된 바 있다. 염료감응 태양전지의 광전극으로 사용되는 TiO_2 입자는 약 20 nm 직경을 가지기 때문에 장파장의 빛은 투과하기 쉽다. 따라서 장파장의 빛을 효과적으로 사용하지 못하기 때문에 효율에서 이득을 보기 어렵다. 그리하여 최근에는 염료가 흡착된 전극 층 위에 큰 나노사이즈의 입자를 지닌 4~5 μm 두께의 두 번째 층을 만들어 넣으므로 효율을 증가시키고 있다. 400 nm 크기의 TiO_2로 구성된 이 두 번째 추가된 층은 산란층의 역할을 하여 입사광의 경로를 증가시킴으로 더 많은 광자들을 얻어 전류밀도를 향상시킬 수 있게 한다. 이것은 반사되는 빛의 양을 줄여주고 IR 부근의 빛을 모으는 역할을 하여 결과적으로 전류밀도의 증가와 더불어 효율의 향상을 가져오게 된다[14]. 또 다른 방법으로, 효율 증가를 위하여 전극에 화학적으로 $TiCl_4$ 처리를 한다. $TiCl_4$ 처리에는 기판표면 처리와 전극표면 처리가 있는데 주된 목적은 FTO 유리와 다공성의 전극 층 사이에서 일어나는 재결합을 줄이고 표면의 거칠기, TiO_2 입자간의 연결을 강화시켜 염료의 흡착을 증가시키고 전하의 이동을 도와주어 결과적으로 높은 전류를 얻는 것이다[15].

본 연구에서는 전극을 한 층, 두 층에 따른 "photon trapping effect"와, 입자 크기가 다른 전극의 "scattering effect", 그리고 $TiCl_4$ 처리에 따른 효과를 알아보고, 그 중 가장 높은 효율에 적합한 셀 조립 조건을 제시하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 다공성 TiO_2 전극의 형성

가장 먼저 기판인 FTO 유리(8 Ω/cm^2, 두께 2 mm, pilkington)에 존재하는 유기 오염물들을 제거하기 위해서 세척액, 증류수와 에탄올, 이소프로필알코올(IPA)을 이용하여 15 min 간 초음파 세척을 한다. 그리고 난 후 닥터블레이드 방법으로 TiO_2 페이스트를 코팅시켜 전극을 형성한다. 코팅된 전극의 두께가 어느 정도 균일해지도록 상온에서 몇 분간 방치시킨 후 120 ℃에서 10 min 간 건조시킨 다음 450 ℃, 30 min 조건으로 열처리를 한다. 열처리 후 80 ℃까지 온도가 떨어지면 TiO_2 전극을 0.5 mM N719 염료에 넣고 상온에서 24 h 동안 충분히 흡착되도록 방치시킨다. 꺼낸 전극은 과량으로 흡착된 염료를 제거하기 위하여 99.9%의 무수 알코올로 씻어낸 후 질소가스로 건조시킨다. 기본적인 전극 형성과정은 위와 같고, 사용한 TiO_2 페이스트는 9 nm, 20 nm (solaronix), 400 nm (CCIC)이고, 전극의 유효 면적은 0.25 cm^{2}이다.

첫 번째로 "photon trapping effect"를 확인하기 위해 9 nm와 20 nm 크기의 페이스트를 이용하여 한 층 및 두 층의 전극으로 만들어서 그에 따른 각각의 요인들의 변화를 관찰했다. 두 번째로, 다른 입자 크기를 가진 전극이 "scattering effect"를 가지는지 확인하기 위하여 20 nm 전극 층과 400 nm 전극층을 차례대로 형성시켜 주었다. 전극 형성 시, 열처리 후에는 바인더나 유기물들이 날아가면서 처음 코팅된 두께보다 얇아지므로 이 점을 고려해서 페이스트를 바르도록 한다. 특히 20 nm와 400 nm 두께 비율은 약 4 : 1 정도로 했을 때 효과가 가장 좋은 것으로 알려져 있으며, 연구된 논문에 의하면 20 nm 층의 두께는 12~14 μm이고 400 nm 층의 두께는 4~5 μm일 때, 셀이 가장 최적화된 특성을 가진다[16].

마지막으로 20 nm 전극 층을 이용하여 기판표면과 전극표면에 $TiCl_4$ 처리를 해주었다. 기판 표면 처리는 세척된 FTO 유리를 40 mM $TiCl_4$ 용액에 70 ℃, 30 min 간 담가두는 것이고, 전극 표면 처리를 하기 위해서 전극 생성 후에 이것을 다시 40 mM $TiCl_4$ 용액에 담갔다 꺼낸 뒤에 증류수와 에탄올로 세척하고 450 ℃, 30 min에서 열처리를 하였다.

2.2. DSSC 제조

상대전극을 만들기 위해, FTO 유리에 드릴을 이용하여 구멍을 뚫는다. 준비된 전극을 세척액, 증류수, 에탄올, IPA으로 15 min 간 초음파 세척을 한다. 그 후 10 mM H_2PtCl_6 용액을 떨어뜨려 코팅시키고, 400 ℃에서 15 min 간 열처리를 한다. 염료가 흡착된 TiO_2 전극과 백금 상대전극은 샌드위치 형태로 조립되어지고 25 μm 두께의 설린에 의해 실링이 된다. 전극 간의 접합은 100 ℃정도의 온도에서 고분자인 실링지가 녹아서 형성된다. 실링이 된 셀의 백금 전극의 구멍으로 전해액을 주입시킨 뒤 고분자 필름과 0.1 mm 두께의 커버 글라스를 차례로 덮는다. 사용한 전해액은 0.6 M 1-hexyl-2,3-dimethyl imidazolium iodide, 0.1 M LiI, 0.05 M I_2, 0.5 M tert-butyl pyridine in acetonitrile이다. 구멍은 고분자 필름에 열에 의해 녹아 막아진다. 전기적인 접촉을 향상시키고 셀의 저항을 줄이기 위해 셀의 가장자리 부분에는 은 페이스트를 발라주도록 한다. 페이스트가 전극과 붙어버리면 단락이 되므로 연결이 되지 않도록 주의한다. 그리고 전해액이 충분히 스며들 수 있도록 하루 정도 에이징 시간을 준 뒤, 셀의 특성들을 측정한다.

2.3. DSSC 특성 측정

I-V곡선, EIS, IPCE는 모두 AM 1.5 one-sun (100 mW cm^{-2})조건에서 측정되었다. 효율을 측정하기 위한 I-V곡선(ABT TECHNOLOGES)의 광원은 Si태양전지로 구성된 기준 태양전지를 이용하여 정확히 조정되어진 것으로, Xenon lamp가 사용되었다. IPCE는 400~800 nm 파장에서 All OEX7 Solar cell IPCE system에 의해 측정되었으며, 각 계면에서의 전자의 이동을 분석할 수 있는 Electrochemical impedance spectra (EIS)는 0.01 Hz~100 kHz의 진동수 범위에서 IVIUM STAT 장비에

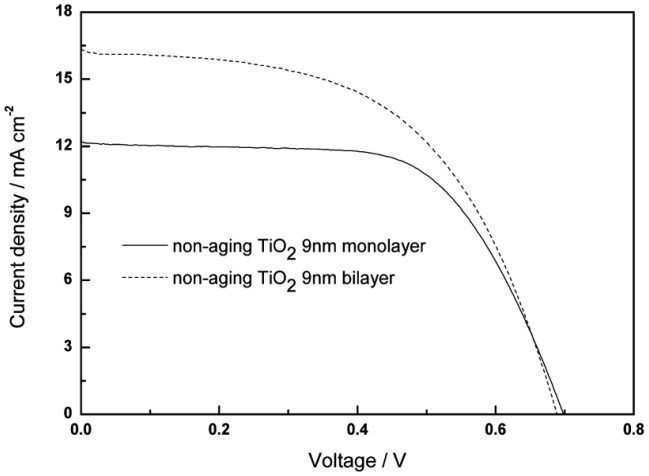

Figure 1. I-V curves of non-aging TiO_2 9 nm monolayer and bilayer.

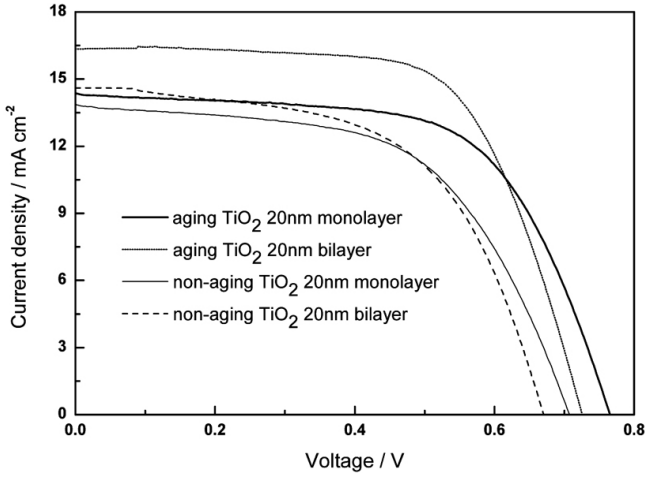

Figure 2. I-V curves of non-aging / aging TiO_2 20 nm monolayer and bilayer.

의해 얻을 수 있었다. TiO_2 전극에 흡수된 염료의 흡착량은 UV-VIS 분광기(OPTIZEN)를 이용하여 400～800 nm 파장에서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에 에이징 시간 없이 먼저 9 nm 한 층과 9 nm 두 층의 TiO_2 전극을 이용한 셀의 I-V 곡선을 나타내었다. 이 곡선은 전해액을 주입한 뒤에 바로 측정한 값이다. 한 층을 코팅했을 때의 전극두께는 약 8～9 μm이고, 두 층을 했을 때의 두께는 약 15～17 μm로, 두께가 거의 2배 정도 증가함에 따라서 J_{SC}의 값이 다른 요인들에 비해 많이 증가함을 볼 수 있다. 이와 같이 TiO_2 층이 두꺼워지면 상대적으로 염료가 흡착할 수 있는 면적이 넓어져 흡착량이 증가하고, "photon-trapping effect"에 의해 전류량이 증가하여 결국 효율의 증가에 기여를 하게 된다. 같은 방법으로 20 nm 크기의 TiO_2를 한 층, 두 층으로 코팅하여 Figure 2와 같은 I-V 곡선을 얻었다. 위의 결과와 마찬가지로 단락전류가 증가하면서 결과적으로 한 층 보다는 두 층의 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 두 층을 했을 때의 전류량의 증가는 UV-VIS 분광기를 측정하여 염료 흡착량을 추측해 봄으로써 알 수 있다. 흡착량을 측정하기 위해서는 먼저 24 h 동안 염료를 흡착시킨 전극을 0.1

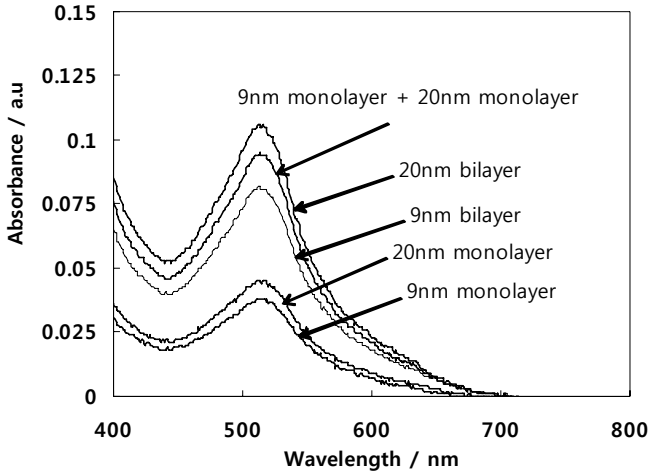

Figure 3. UV-Vis spectrophotometer of multi-layer electrode.

Table 1. I-V Characteristics of Multilayer TiO_2 Electrode

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF	EF (%)
non-aging TiO_2 9 nm monolayer	0.6920	12.94	0.6135	5.18
non-aging TiO_2 9 nm bilayer	0.6870	16.23	0.5478	6.11
non-aging TiO_2 20 nm monolayer	0.7031	13.70	0.5687	5.48
aging TiO_2 20 nm monolayer	0.7603	14.19	0.6214	6.71
non-aging TiO_2 20 nm bilayer	0.6699	14.60	0.5651	5.53
aging TiO_2 20 nm bilayer	0.7191	16.50	0.6349	7.53
aging TiO_2 9 nm monolayer + 20 nm monolayer	0.7292	16.35	0.6394	7.62

M NaOH에 녹여내고, 이 용액을 이용하여 분광기로 광흡수율을 측정함으로써 염료의 흡착량을 간접적으로 상호비교하였다. 여기서 가로축은 측정 범위를 나타내며, 세로축은 흡수율의 세기(intensity), 즉 전극에 흡착된 염료에 의한 흡착된 양을 나타낸다. Figure 3이 측정결과이다. 파장이 530～540nm 부근에서 염료가 들뜨게 되므로 가장 높은 피크를 나타내었고, 세기는 9 nm보다는 20 nm가 더 높게 나왔고, 두 가지 모두 한 층 보다는 두 층일 때가 더 높았다. Table 1에서의 J_{SC}값과도 비례하는 결과를 나타낸 것이다. 다른 연구에 의하면, 구형의 나노입자로 이루어진 염료감응 태양전지는 약 15 μm 전후에서 더 이상 에너지변환 효율이 향상되지 못하는데, 이는 구형의 나노 입자간 연결(necking)의 길이가 전자전달에 한계를 가지고 있음을 시사한다[17]. Table 1을 보면 상대적으로 9 nm보다 20 nm 크기의 전극에서의 효율이 더 높은데, 그 이유는 입자가 나노크기로 줄어들수록 비표면적이 증가하는 장점이 있지만, 반면 표면상태의 밀도가 과도하게 증가하여 전자의 trapping을 일으키는 표면상태가 증가하기 때문이다. 이러한 불완전한 표면상태의 과도한 증가는 광 주입 전자의 전하분리를 방해하여 재결합 자리를 제공하여 준다[18].

그러나 에이징 시간 없이 셀을 측정한 결과 개방전압과 충진계수가 너무 낮았다. 그래서 이 점을 개선하기 위해 전해액 투입 후 구멍을 막고, 시간에 따른 셀의 특성을 변화를 살펴보았다. 그 결과 시간이

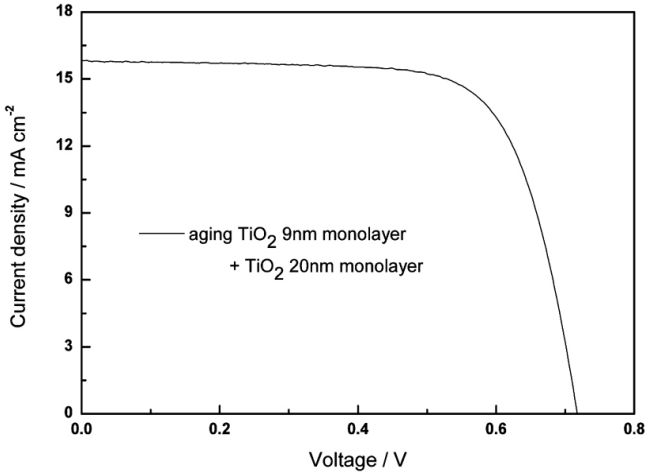

Figure 4. I-V curve of aging TiO_2 9 nm monolayer + TiO_2 20 nm monolayer.

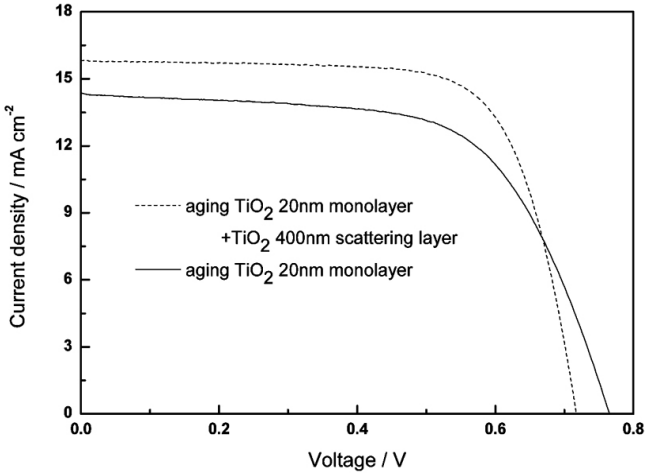

Figure 5. I-V curves of aging TiO_2 20 nm monolayer + TiO_2 400 nm scattering layer.

지나면서 각 요인들의 값은 점점 증가함을 보였다. 본 실험에서는 48 h까지 측정을 해 보았고, 그 결과 48 h에 가까울수록 최대의 효율을 나타냈었다. 그러나 전해액의 휘발이나 실링의 문제 등의 이유로 24 h를 기본 측정 조건으로 잡았다. 이렇게 셀을 하루 정도 에이징 시키는 이유는 전해액이 약간의 점도를 가지고 있어서 제 기능을 하기 위해서는 충분히 스며들 시간이 필요하기 때문이다. Figure 2에는 20 nm 한 층, 두 층의 전극을 코팅한 셀을 측정한 결과를 나타내었다. 바로 측정한 셀에 비해 에이징 시간을 둔 셀이 개방전압, 단락전류, 충진계수, 효율 모두 증가함을 확인 할 수 있었고, 결과적으로 더 나은 특성을 얻기 위해서는 에이징이 꼭 필요함을 알 수 있었다.

에이징 효과를 바탕으로 9 nm 전극 층과 20 nm 전극 층을 차례대로 형성시켜주었다. Figure 4가 셀의 I-V 곡선 측정 결과이다. 이렇게 만든 TiO_2전극은 9 nm 한 층, 20 nm 한 층을 만든 셀 보다 J_{SC} 값이 더욱 높아짐을 확인할 수 있었고, 그에 따라서 효율도 증가함을 볼 수 있다. 9 nm 전극 층과 20 nm 전극 층이 결합된 TiO_2 전극이 효율이 높은 것은 TiO_2 전극이 두 층이기 때문에 photon-trapping system을 유도하여 염료 흡착량의 증가로 인해 전류량이 증가 때문이라고 생각했지만, 입자 사이즈의 크기가 달라서 다른 효과에 의해 효율이 더 좋아질 수 있다는 예상을 하게 되었다.

그래서 20 nm TiO_2 전극 한 층 위에 400 nm 크기의 매우 큰 TiO_2를 두 번째 층으로 만들어서 셀의 특성을 알아보았다. Figure 5가 400 nm 크기의 산란층을 지닌 TiO_2 전극의 I-V 곡선이다. 이 때, 20 nm 전극 층의 두께는 9~10 μm이고 400 nm 전극 층의 두께는 5~6 μm이고, V_{OC} = 0.7165 V, J_{SC} = 15.79 mA/cm^2, FF = 0.7045, EF = 7.97%로 가장 높은 효율이 나왔다. 산란층을 지니지 않은 한 층의 20 nm TiO_2 전극이 측정된 값인 V_{OC} = 0.7603 V, J_{SC} = 14.19 mA/cm^2, FF = 0.6214, EF = 6.71%보다 효율이 약 19% 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 효율 증가의 원인은 두께가 두꺼워짐에 따라 전류밀도가 증가했기 때문일 것이고, 더 주된 원인은 400 nm 전극 층이 산란층으로 작용하여 입사광의 경로를 증가시킴으로 더 많은 광자들을 얻어 전류밀도, 양자효율을 향상시킬 수 있게 하기 때문이다. 이것은 Figure 6의 IPCE를 보고 확인할 수 있다. IPCE란 incident photon-to-electricity efficiency로, 입사된 광자가 셀의 내부에 얼마나 존재하는지, 그에 따라서 효율에 얼마나 기여를 할 수 있는지 결과를 예측할 수 있게 해준다. 주로 염료감응 태양전지가 반응하는 가시광선 영역의 파장을

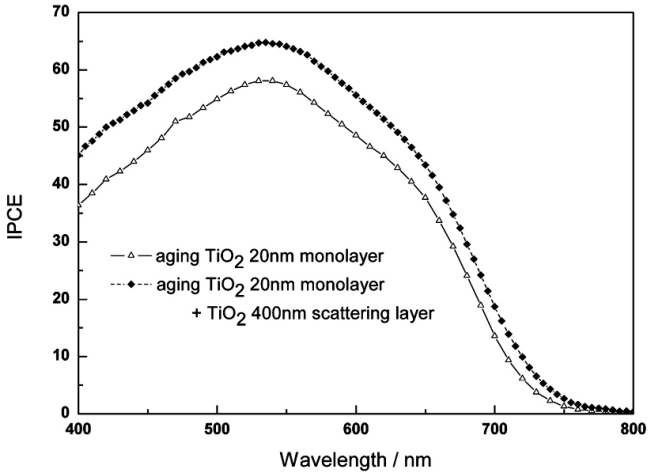

Figure 6. IPCE of aging TiO_2 20 nm monolayer + TiO_2 400 nm scattering layer.

Table 2. I-V Characteristics of Scattering Layer TiO_2 Electrode

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF	EF (%)
aging TiO_2 20 nm monolayer	0.7603	14.19	0.6214	6.71
aging TiO_2 20 nm monolayer + 400 nm scattering layer	0.7165	15.79	0.7045	7.97

포함한 400~800 nm 영역에서 측정되었다. 염료가 반응하는 530~540 nm의 파장에서 가장 높은 양자수가 관찰된다. 산란층을 지니지 않은 전극은 약 58%의 양자 효율을 나타내고, 산란층을 지닌 전극은 약 65%의 양자효율을 나타내었다. 결과적으로, 양자효율이 약 12%가 증가됨을 확인할 수 있었고, 산란층을 지닌 전극이 더 많은 광자를 가지고 있음을 예상할 수 있었다. 최대 흡수 파장의 양자 효율이 증가된 것 외에도, 전체적으로 측정한 모든 파장 범위 내에서 IPCE 값이 증가되었고, 또한 장파장 영역으로 파장이 이동되었음을 확인할 수 있다.

마지막으로 셀의 특성을 증가시키기 위해 기판표면과 전극표면에 40 mM $TiCl_4$ 용액을 이용한 처리를 해주었다. 둘 다 70 ℃, 30 min 간 담가놓는 방식으로 실험했다. 기판표면 처리를 해주는 이유는 다공성의 TiO_2층이 직접적으로 FTO 유리와의 충분한 표면 자리를 제공

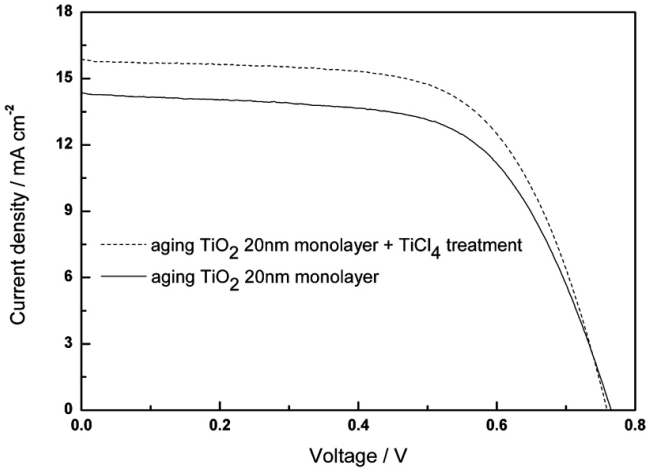

Figure 7. I-V curves of TiO_2 20 nm monolayer + $TiCl_4$ treatment.

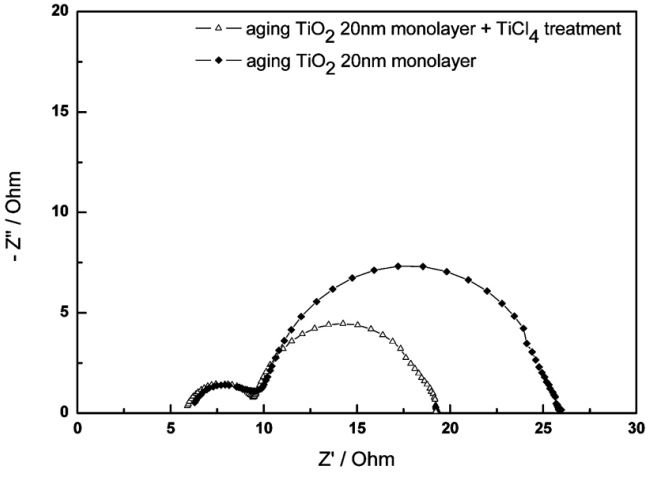

Figure 8. EIS of TiO_2 20 nm monolayer + $TiCl_4$ treatment.

해줌과 동시에 간접적으로 FTO 유리와의 전자 전달 통로로 작용하기 때문에, 전달되어져 온 전자들이 전해액의 I_3^-이온과 재결합을 할 수 있게 하여 결과적으로 광전류의 손실을 유발하고, 효율의 감소를 가져오기 때문이다[16]. 그리고 전극표면 처리는 TiO_2 입자간의 결합을 도와주어 표면에서 일어나는 재결합을 방지하여 광전류의 값을 증가시키기 위함이다. Figure 7에서 $TiCl_4$ 처리를 한 전극은 하지 않은 전극과 비교하였을 때, J_{SC}값은 14.19 mA/cm^{2}에서 15.78 mA/cm^{2}로 증가함을 볼 수 있고, 충진계수도 0.6214에서 0.6328로 증가했으며, 이러한 영향에 따라 셀의 효율이 6.71%에서 7.55%로 약 12%가 증가됨을 확인할 수 있었다. $TiCl_4$의 효과는 I-V 곡선 외에도 EIS에서도 예상할 수 있었다. EIS란 electrochemical impedance spectroscopic analysis로, 이것은 넓게 전기화학이나 광전기화학의 운동을 연구하는데 사용되며, DSSC에서는 두드러진 전자나 이온의 변화를 설명하는 것을 포함한다. 염료감응 태양전지에서는 세 개의 서클이 나오는데, 첫 번째 서클은 높은 주파수에서 측정되는 것으로 백금 전극에서의 전자이동을 나타내며, 중간 서클은 TiO_2전극과 TiO_2와 전해액 계면간의 전자 이동을 보여준다. 마지막 서클은 낮은 주파수 영역에서 전해액의 확산을 의미한다[24]. $TiCl_4$ 처리 효과를 볼 수 있는 것은 두 번째 서클이다. Figure 8을 보면 처리하지 않은 셀의 두 번째 서클은 약 16정도의 저항을 가지고, 반면에 처리한 셀은 10정도로, 저항이 약 6정도가 줄어든 것을 알 수 있었다. 이것은 $TiCl_4$ 처리 후에 TiO_2 간에 조밀도가 증가하면서 TiO_2 전극으로의 전하 이동이 강화되었고, 전자의 재결합이 감소되었음을 예상할 수 있다[18].

Table 3. I-V Characteristics of $TiCl_4$ Treatment.

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF	EF (%)
aging TiO_2 20 nm monolayer	0.7603	14.19	0.6214	6.71
aging TiO_2 20 nm monolayer + $TiCl_4$ treatment	0.7566	15.78	0.6328	7.55

4. 결 론

다중층을 형성하여 광자를 가두는 효과나 산란층의 효과를 보고, $TiCl_4$ 처리를 통해 전극에서의 전자의 재결합이 줄어드는 정도와 그에 따른 효과는 무엇인지 보기 위하여 여러 가지 방법으로 TiO_2 전극을 형성하였다. 한 층의 TiO_2전극보다 두 층의 TiO_2전극이 단락전류가 증가하고 그에 따라 효율도 증가함을 볼 수 있었고, 9 nm 전극보다는 20 nm 전극의 효율 특성이 상대적으로 높았다. 입자 크기가 다른 두 가지 형태의 TiO_2 전극을 측정해 봤을 때, 두 가지 전극 모두 단락전류와 효율이 증가함을 알 수 있었다. 특히, 400 nm 크기의 산란층을 지닌 TiO_2전극의 효율과 IPCE 특성이 비교적 많이 증가하였다. 전체적으로 장파장 영역으로 파장이 이동되었으며, 가장 높은 피크의 양자효율이 약 59%에서 65%로 증가함을 보여 내부로 들어오는 광자의 양이 증가했음을 알 수 있다. 그리고 기판표면과 20 nm 전극표면에 $TiCl_4$ 처리를 한 결과, 충진계수, 단락전류가 증가하면서 효율이 증가하였다. 임피던스 측정을 통해 전극물질과 전극물질/전해액 간의 전하 이동을 나타내는 두 번째 서클의 반응 저항이 감소함에 따라 $TiCl_4$처리로 인해 TiO_2전극의 조밀도가 증가하여 전하 이동이 더 잘 일어났으며, 전자의 재결합이 줄었음을 예상할 수 있었다. 셀을 측정할 때, 24 h 동안 에이징 시간을 가진 결과 개방전압, 단락전류, 충진계수, 효율 모두 증가하여 셀의 특성이 좋아졌다. 결과적으로 여러 가지 전극 조건 중 에이징을 한 400 nm크기의 산란층을 지닌 TiO_2 전극의 효율 특성이 7.97%로, 가장 높은 효율에 적합한 전극임을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0083818).

참 고 문 헌

1. M. J. Ko and N. G. Park, *KIC News*, **11**, 3 (2008).
2. B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
3. N. Robertson, *Chem. Int. Ed.*, **45**, 2338 (2006).
4. H. Tian and F. Meng, *Opt. Sci. Eng.*, **99**, 313 (2005).
5. M. Gratzel, *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.*, **14**, 589 (2006).
6. M. A. Green, *Mater. Energy Convers. Dev.*, 3 (2005).
7. S. E. Gledhill and B. Scott, *J. Mater. Res.*, **20**, 3167 (2005).
8. M. Gorlov and L. Kloo, *Dalton Trans.*, 2655 (2008).
9. V. Thavasi and R. Jose, *Mater. Sci. Eng. R.*, **63**, 81 (2009).
10. M. K. Nazeeruddin, A. Kay, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993)
11. T. W. Hamann and J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.*, **1**, 66 (2008).

12. S. Ito and M. Gratzel, *Thin Solid Films.*, **516**, 4613 (2008).
13. H. J. Koo and N. G. Park, *Inorg. Chim. Acta.*, **361**, 677 (2008).
14. M. Adachi and Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14943 (2004).
15. S. Nakada and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 8607 (2003).
16. P. J. Cameron and L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 7392 (2005).
17. M. Gratzel, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 14945 (2005).
18. M. Y. Song, D. K. Kim, and D. Y. Kim, *Synth. Met.*, **155**, 635 (2005).