

## 염료감응형 태양전지용 유리분말이 함유된 고효율 광전극 페이스트 개발

Xing Guan Zhao, En Mei Jin, 구할본<sup>a</sup>

전남대학교 전기공학과

### Development of High Performance Photoelectrode Paste Doped Glass Powder for Dye-sensitized Solar Cells

Xing Guan Zhao, En Mei Jin, and Hal-Bon Gu<sup>a</sup>

Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received February 8, 2011; Revised April 17, 2011; Accepted April 26, 2011)

**Abstract:** Hybrid  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  photoelectrode with different type of layers was investigated in dye-sensitized solar cells (DSSC). Use of a thin layer of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  would imply reduction in the amount of dye coverage, however, lower amount of dye in the thin films would imply fewer electron generation upon illumination. So, thus, it becomes necessary to include a  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  layer for increase light harvesting effect such that the lower photon conversion due to thin layer could be compensated. In this paper reports the use of transparent high surface area  $\text{TiO}_2$  layer and an additional  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  layer, thus ensuring adequate light harvesting in these devices. The best solar conversion efficiency 6.6% under AM 1.5 was attained with a multi-layer structure using  $\text{TiO}_2$  layer/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  layer/ $\text{TiO}_2$  layer for the light harvesting and this had resulted to about 44% increase in photocurrent density of dye-sensitized solar cells.

**Keywords:** Glass powder, Light harvesting, Solar conversion efficiency, Dye-sensitized solar cells

#### 1. 서 론

나노 반도체 구조를 갖는 염료감응형 태양전지는 저가의 차세대 태양전지로 각광을 받고 있다 [1-3]. 염료감응형 태양전지의 광전극, 상대전극, 전해질, 염료의 구성요소 중 광전극의 소재에 관한 연구가 다양하게 진행되고 있으며 주로 광촉매에 이용되는 아나타제의  $\text{TiO}_2$ 가 주로 이용되고 있다 [4,5].  $\text{TiO}_2$ 를 이용한 광전극일 경우 세계 최고 수준은 약 11.3%의 에너지 변환효율을 나타내고 있다. 그러나 이는 염료감응형 태양전지의 이론효율 33%에 미치지 못한다. 따

라서 염료감응형 태양전지의 에너지 변환효율을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재 에너지 변환효율을 향상시키기 위한 방법으로는 주로 광전극의 염료의 흡착특성을 향상시킬 수 있는 비표면적이 큰 반도체 소재 ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ )의 합성, 광전극 표면처리를 함으로써 불순물제거와 다공성 박막을 형성함으로써 전자전도도와 염료의 흡착특성을 향상시키는 방법, 금속 물질을 도핑하여 재결합 특성을 감소시켜 에너지 변환효율을 향상시키는 방법, 그리고 light-scattering layer을 형성하여 빛의 수확률을 높여 광전류밀도를 향상시킴으로 염료감응형 태양전지의 에너지 변환효율을 향상시키는 연구들이 보고된 바 있다 [6-11].

a. Corresponding author; hbgu@chonnam.ac.kr

또한 sarminala hore등은 염료감응형 태양전지 광전극의 빛의 이용률을 향상시키기 위하여 TiO<sub>2</sub> 산화물반도체 층위에 여러 가지 scattering layer를 적용함으로써 염료감응형 태양전지의 에너지 변환효율을 향상시켰다 [12]. Yoshikawa 등은 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>와 같은 복합체를 만들어 광전극 소재에 응용하여 개방전압(V<sub>oc</sub>)와 단락전류(J<sub>sc</sub>)를 향상시켰다 [13,14]. Eguchi등은 반응의 합성단계에서 Si-TiO<sub>2</sub>를 합성하여 작은 결정 구조와 높은 열적 안정성을 가지며 비표면적을 향상시키고자 하는 연구를 진행한 바 있다. 그러나 합성 시 첨가된 Si 성분은 입자들에 대한 입도를 제어하기 어렵고 열처리 온도에 따라 특성의 변화가 큰 것이 단점이다 [15].

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 페이스트에 SiO<sub>2</sub> 성분을 가지고 있으며 800°C 이상의 높은 용융점을 갖는 유리분말을 첨가하여 하이브리드 실리카를 함유하는 TiO<sub>2</sub> 광전극을 제조하였다. 또한 TiO<sub>2</sub> 광전극에 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>를 포함한 그림 1의 모식도와 같은 다층 코팅을 함으로써 빛의 수확경로에 의한 염료감응형 태양전지의 에너지 변환효율에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

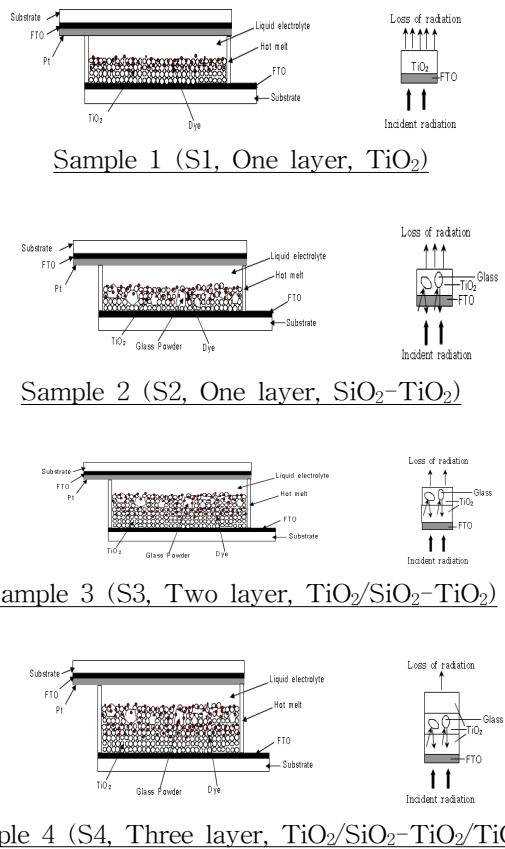
**2. 실험 방법**

염료감응형 태양전지의 광전극에 사용되는 TiO<sub>2</sub> 입자표면의 응집현상을 줄이고 분산특성을 향상시키기 위하여 pH가 2인 질산 수용액에 TiO<sub>2</sub> (P25, Degussa, 루타일:아나타제=3:7) 분말을 첨가하여 질산 전 처리를 하였다.

질산처리 방법은 아래와 같다. (1) 질산 (nitric acid, daejung)과 증류수를 1:120의 부피비로 혼합하여 산성용액을 제조하고, (2) 제조된 산성용액에 12g의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 80°C에서 8시간 가열하여 혼합하였다. (3) 100°C에서 12시간 동안 공기 분위기에서 건조한 후, (4) 건조된 분말은 아케이트 몰탈로 분쇄하여 TiO<sub>2</sub> 분말을 질산처리하였다.

TiO<sub>2</sub> 페이스트는 질산 전처리하여 얻은 TiO<sub>2</sub> 분말 2g, polyethylen glycol (MW 20,000, Aldrich) 0.5g, α-Terpineol (Aldrich) 0.2 ml, Triton X-100 (Aldrich) 0.1 ml, 에탄올, 증류수를 혼합하여 제조하였다. 실리카 유리분말은 석영유리를 약 0.5 μm 이하의 입자크기로 분쇄하여 사용하였다.

TiO<sub>2</sub> 페이스트 중량당 5 wt.%의 유리분말을 첨가하여 하이브리드 실리카가 함유된 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> paste를



**Fig. 1.** SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrids based dye-sensitized solar unite cell and light capture into the device due to SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> layer.

제조하였다. 제조한 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> paste는 squeeze-printing 방법으로 세척된 FTO (8 Ωcm<sup>-2</sup>, 투과율: 80%) 전도성 유리기판 위에 코팅하여 450°C에서 30분간 열처리하여 광전극을 제작하였다. 제작된 광전극은 Solaronix SA cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarb-oxylato)-ruthenium (II)를 에탄올 용매에 0.5 mM로 용해하여 제조한 N719 염료에 흡착하였다. 상대전극은 백금 (Pt) 촉매졸을 코팅하여 450°C에서 30분 열처리하여 제작하였다. 염료가 흡착된 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 박막과 상대전극을 25 μm의 두께를 갖는 hot melt를 사용하여 샌드위치 모양으로 조립하고 전해질 (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)을 주입하여 염료감응 태양전지 단위셀 (0.5×0.5 cm<sup>2</sup>)을 제작하였다. 제작된 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 박막은 주사전자현미경 (FE-SEM, S-4700)을 통해 박막의 미세 표면 구조를 관찰하

였고 염료감응형 태양전지 셀은 1,000 W Xe Arc lamp와 AM 1.5 filter가 장착된 Thermo-orial (USA) solar simulator system을 사용하여 개방전압 ( $V_{oc}$ ), 광전류 ( $I_{sc}$ ), Fill factor (FF), 에너지 변환효율 ( $\eta$ )을 측정하였다.

본 연구에서  $TiO_2$ 에 하이브리드 실리카 유리분말을 첨가한 페이스트를 개발하여 광전극을 그림 1과 제조하여 염료감응형 태양전지를 구성하여 염료감응형 태양전지를 투과하는 빛의 양을 최소화하고 에너지 변환효율을 향상시키고자 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

고효율 염료감응형 태양전지를 제작하기 위하여 질산 전처리한  $TiO_2$ 를 이용한 페이스트에 석영 유리분말을 첨가하였다. 첨가한 유리분말은  $800^\circ C$  이상의 용융점을 갖는 고온소성용 석영 유리분말을 약  $0.5 \mu m$  이하로 아케이트 몰탈을 이용하여 분쇄하여 첨가하였다.

첨가된 유리분말의 열안정성은 그림 2의 TG-DTA 결과와 같이  $800^\circ C$ 까지 질량감소가 일어나지 않았다. 유리분말을  $TiO_2$  페이스트에 첨가하였을 경우,  $450^\circ C$  열처리 후에도  $TiO_2$  박막에 유리분말 형태로 존재하게 되어 그림 1과 같이 유리분말의 산란작용에 의해 빛의 손실을 최소화하여 에너지 변환효율을 향상할 것으로 판단된다.

유리분말의 첨가에 의한 광전극의 표면을 확인하기 위하여  $TiO_2$  및  $SiO_2-TiO_2$  박막을  $450^\circ C$ 에서 열처리한 후의 FE-SEM 결과를 그림 3에서 나타내었다. 유리분말을 첨가하지 않은 순수한  $TiO_2$  박막의 표면은 약  $20\sim 30 nm$ 의 입자들이 조밀하게 분포되어 있고 유리분말을 첨가한  $SiO_2-TiO_2$  박막의 표면에는  $TiO_2$  입자들 사이의 기공들이 잘 분포되어 있을 뿐만 아니라  $450^\circ C$  열처리 후에도 유리분말이 존재하므로 유리분말에 의한 빛의 산란작용을 그림 3(d)의 모식도와 같이 유리분말을 첨가함으로써 빛의 산란작용에 의한 빛의 손실이 적어 에너지 변환효율을 증가할 것으로 기대된다. 그림 3(c)는 저배율에서 찍은  $SiO_2-TiO_2$  표면 이미지이다.

$TiO_2$  박막과 실리카 유리분말을 첨가한  $TiO_2$  박막을  $450^\circ C$ 에서 30분 열처리한 광전극의 XPS 스펙트럼으로 O1s 피크의 화학적 피크변화를 관찰하기 위해 4개의 피크를 피팅하여 그림 4에 나타내었다.  $TiO_2$  박막인 경우, Ti=O, Ti-O-Ti는 각각 위치에너지는  $529.7 eV$ 와  $531.7$

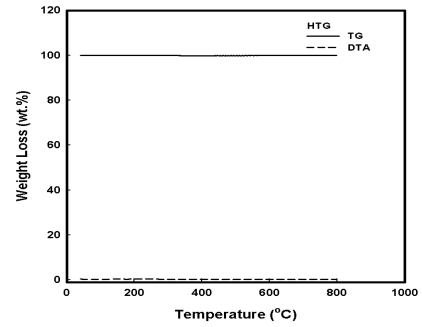


Fig. 2. TG-DTA data of glass powder.

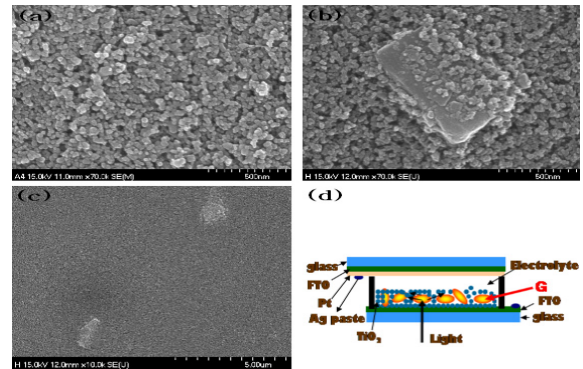
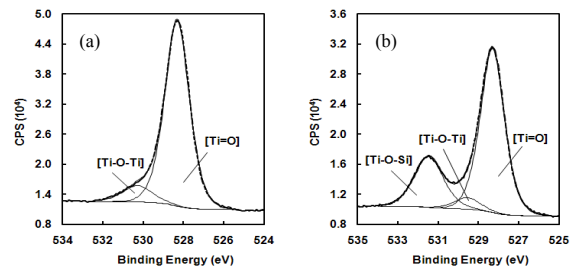


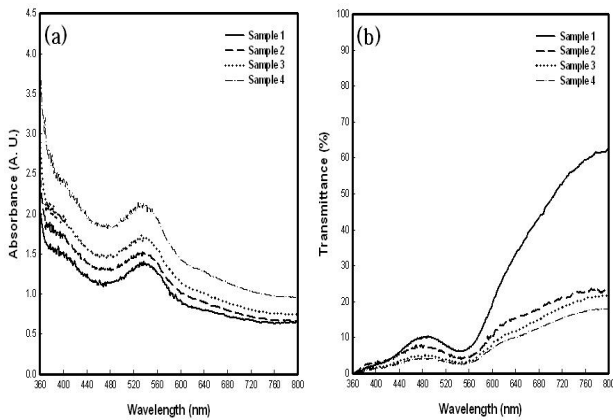
Fig. 3. FE-SEM pictures of S1 film(a), S2 film(b), low-powered S2 film(c) and mimetic diagram of added glass powder in  $TiO_2$  film(d).



(a)Environment	Position(eV)	FWHM(eV)	Oxygen(at %)
Ti=O	529.7	1.4	90.5
Ti-O-Ti	531.7	1.6	9.5

(b)Environment	Position (eV)	FWHM (eV)	Oxygen(at %)
Ti=O	528.3	1.4	68.8
Ti-O-Ti	529.6	1.5	5.3
Ti-O-Si	531.5	1.7	25.9

Fig. 4. XPS O1s spectra of only  $TiO_2$  film(a) and 5 wt.% glass powder in  $TiO_2$  film(b).



**Fig. 5.** (a) Absorbance and (b) transmittance spectra of N719 dye adsorbed the multi-layered  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  films of S1, S2, S3, and S4.

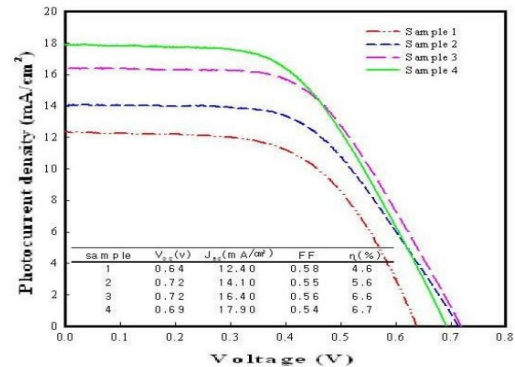
eV로 나타났고 FWHM (full-width half-maximum) 에너지는 1.4 eV와 1.6 eV로 화학적 이동을 하였다.

실리카 유리분말을 5 wt.% 첨가한  $\text{TiO}_2$  박막인 경우, Ti=O, Ti-O-Ti 및 Ti-Si-O의 위치에너지는 각각 528.3, 529.6 및 531.4 eV이며, FWHM 에너지는 각각 1.4, 1.5 및 1.7 eV로 나타났다.

순수한  $\text{TiO}_2$  박막과 5 wt.%의 유리분말을 첨가한  $\text{TiO}_2$  박막의 표면에서 Ti=O는 각각 90.5와 68.8%, Ti-O-Ti는 각각 9.5와 5.3%, 5 wt.%의 유리분말을 첨가한  $\text{TiO}_2$  박막의 표면에서 25.9%의 Ti-O-Si 피크가 나타났고, Ti-O-Si 피크가 생성됨으로 하여 광전극의 비표면적이 향상되고 또한 이로써 염료감응형 태양전지의 에너지 변환효율이 향상시킬 것으로 생각된다. Hoshikawa *et al.*에 의하면 Ti-O-Si는 비표면적을 향상시켜  $\text{TiO}_2$  박막의 표면에 염료의 흡착특성을 향상시켜 단락전류가 향상되고 Si 성분이 있어  $\text{OH}^-$  그룹의 감소로 Ti-O-Si 입자사이의 표면에너지를 감소시켜 열적 안정성을 향상시키는 특성이 있다고 보고하였다 [15].

XPS 스펙트럼의 결과로부터 유리분말을 첨가함으로써 염료의 흡착특성이 향상되어 에너지 변환효율도 증가될 것으로 기대된다.

그림 5(a)는 유리분말을 함유한  $\text{TiO}_2$  박막의 빛의 흡수를 확인하기 위하여 UV-vis 흡수스펙트럼 측정 결과이다. 여기서 측정된 박막은  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  페이스트를 FTO 기판에 코팅하여  $450^\circ\text{C}$ 에서 30분 열처리 후에 N719 염료를 흡착하여 제조한 박막의 UV-vis 흡수스펙트럼을 측정된 결과이며 기준전극



**Fig. 6.** IV characteristics of dye-sensitized solar cells.

은 FTO 기판으로 하였다. 그림 1의 셀 디자인 모식도와 같이 S1은 순수한  $\text{TiO}_2$  박막이고 S2는 유리분말을 함유한  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  박막이며 S3과 S4는 유리분말을 함유한 multi-layer 박막이다. 그림 5에서는 모두 N719 염료를 흡착한 박막을 측정된 결과, S1, S2, S3 및 S4는 모두 N719 염료의 흡수피크에 해당하는 540 nm 근처에서 흡수피크가 나타났다.

그림 5의 흡수스펙트럼을 보면 S2, S3, S4는 모두 순수한  $\text{TiO}_2$  박막보다 높은 흡수도를 나타내었다. 그림 5(b)는 그림 1과 같은 단위 셀 디자인에 의한 박막의 빛의 투과율을 나타내었다. 유리분말을 첨가한  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  박막(S2)는 순수한  $\text{TiO}_2$  박막(S1)과 비교하여 빛의 투과율이 감소한 것으로 나타났고, S4가 가장 낮은 투과율을 나타내었다. 따라서 유리분말의 첨가로 빛의 산란에 의한 빛의 이용률이 향상되었고 투과율의 결과로부터 광전극에서의 빛의 손실률이 감소한 것으로 판단되며 이로써 염료감응형 태양전지의 에너지 변환효율이 향상될 것이다.

유리분말의 첨가로 인한 하이브리드 실리카를 함유한  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  박막을 사용한 염료감응형 태양전지의 에너지 변환효율의 특성은 다양한 디자인에 의한 단위 셀의 광전류-전압곡선을 측정하였고 그 결과를 그림 6에서 나타내었다.

그림 6의 결과를 보면 S1의 경우 개방전압은 0.64 V, 전류밀도는  $12.4 \text{ mA/cm}^2$ , FF는 0.58이고 에너지 변환효율은 4.6%를 나타내었다. 5 wt.% 유리분말을 첨가한 S2는 S1에 비해 전류밀도가  $14.1 \text{ mA/cm}^2$ 로 향상되었고 에너지 변환효율은 S1보다 약 1% 향상된 5.6%를 나타내었다. S3인 경우 빛의 수확률을 향상시키기 위하여 two-layer로 코팅하였고 개방전압

은 S2와 같은 0.72 V를 나타내었고 전류밀도도 다소 향상된  $16.40 \text{ mA/cm}^2$ 을 나타내었으며 에너지 변환 효율은 6.6%를 나타내었다. S4는 three layer로 약  $18 \mu\text{m}$ 의 두께로 코팅되어  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  redox couple이  $\text{TiO}_2$ 에서의 침투가 어려워져 전압이 다른 디자인의 단위 셀에 비해 감소하여 0.69 V를 나타내었다. 이것은 다층으로 코팅을 함으로 하여 염료의 그림 1과 같이 염료 분자가 FTO 기판까지의 흡착과  $\text{TiO}_2$  박막에서의 전해액( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ )의 침투가 어려워졌기 때문이다. S4인 경우 전류밀도는  $17.90 \text{ mA/cm}^2$ , FF는 0.54로 에너지 변환효율은 6.7%로 나타났다.

#### 4. 결론

$\text{TiO}_2$ 에 하이브리드 실리카 유리분말을 첨가한 페이스트를 개발하여 광전극을 제조하고 다양한 디자인을 통해 염료감응형 태양전지의 빛의 손실을 최소화하고 에너지 변환효율을 향상시켰다. 또한 표면의 화학적 구성은 UV-vis 스펙트럼의 결과로부터 유리분말의 첨가로 인해 빛의 이용률을 향상시켰고 투과율이 감소되었지만 다층 코팅으로 셀을 설계할 경우  $\text{TiO}_2$  박막의 두께가 두꺼워져  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  redox couple이 FTO 기판까지의 침투가 어렵기 때문에 다층 코팅에 인한 전해액의 산화환원 반응에 의한 전자전달이 용이하지 못하여 개방전압이 감소하는 특성을 나타내었다. 반면 염료감응형 태양전지의 셀을 구성함에 있어 적당한 두께를 갖는 셀 디자인(S3)은 3층을 코팅한 S4에 비해 낮은 에너지 변환효율을 나타내었지만 0.72 V의 개방전압, FF는 0.56, 에너지 변환효율은 6.6%로 S4보다 cell 안정성을 우수하였다. 본 논문에서 디자인한 4가지 종류 중 S3은 유리분말을 첨가함으로써 인하여 빛의 산란작용에 인하여 전류밀도가 증가되었고 또한 두께에 의한 전해질의 침투에 영향을 미치지 않아 개방전압이나 FF면에서 가장 우수하다고 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2008년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### REFERENCES

- [1] Y. Lee, M. Kang, *Mater. Chem. Phys.*, **122**, 284 (2010).
- [2] K. H. Ko, Y. C. Lee, and Y. J. Jung, *J. Colloid Interf. Sci.*, **283**, 482 (2005).
- [3] M. C. Kao, H. Z. Chen, S. L. Young, C. Y. Kung, and C. C. Lin, *Thin Solid Films*, **517**, 5096 (2009).
- [4] Y. Zhang, J. Zhang, P. Wang, G. Yang, Qiang Sun, J. Zheng, Y. Zhu, *Mater. Chem. Phys.*, **123**, 595 (2010).
- [5] H. G. Jung, Y. S. Kang, Y. K. Sun, *Electrochim. Acta*, **55**, 4637 (2010).
- [6] L. Dupuy, S. Haller, J. Rousset, F. Donsanti, J. F. Guillemoles, D. Lincot, F. Decker, *Electrochem. Commun.*, **12**, 697 (2010).
- [7] N. N. Dinh, M. C. Bernard, A. H. L. Goff, T. Stergiopoulos, and P. Falaras, *C. R. Chim.*, **9**, 676 (2006).
- [8] B. Li, Y. Tang, L. Luo, T. Xiao, D. Li, X. Hu, and M. Yuan, *C. R. Chim.*, **257**, 197 (2010).
- [9] J. T. Kim and S. H. Kim, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **95**, 336 (2011).
- [10] K. H. Ko, Y. C. Lee, and Y. J. Jung, *J. Colloid Interf. Sci.*, **283**, 482 (2005).
- [11] J. Lee, B. Jeong, S. Jang, Y. Kim, and Y. Jang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 724 (2009).
- [12] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, and A. Hinsch, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **90**, 1176 (2006).
- [13] A. Kitiyanan, S. Ngamsinlapasathians, S. Pavasupree, and S. Yoshikawa, *J. Solid state Chem.*, **178**, 1044 (2005).
- [14] A. Kitiyanan, T. Kato, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, *J. Photochem. Photobiol. A*, **179**, 130 (2006).
- [15] T. Hoshikawa, T. Ikebe, M. Yamada, R. Kikuchi, and K. Eguchi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **184**, 78 (2006).
- [16] K. H. Park, E. M. Jin, H. B. Gu, S. E. Shim, and C. K. Hong, *Maters Lett.*, **63**, 2208 (2009).