

표면형상 변화에 따른 염료감응 태양전지의 전기화학적 특성

Xing Guan Zhao¹, En Mei Jin¹, 구할본^{1,a}

¹ 전남대학교 전기공학과

Electrochemical Properties of Dye-sensitized Solar Cells with Improving the Surface Structure

Xing Guan Zhao¹, En Mei Jin¹, and Hal-Bon Gu^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received January 4, 2012; Revised January 13, 2012; Accepted January 19, 2012)

Abstract: We use UV(ultraviolet)-O₃ treatment to increase the surface area and porosity of TiO₂ films in dye-sensitized solar cells (DSSCs). After the UV-O₃ treatment, surface area and porosity of the TiO₂ films were increased, the increased porosity lead to amount of dye loading and solar conversion efficiency was improved. Field emission scanning electron microscopy images clearly showed that the nanocrystalline porosity of films were increased by UV-O₃ treatment. The Brunauer, Emmett, and Teller surface area of the TiO₂ films were increased from 0.71 cm²/g to 1.31 cm²/g by using UV-O₃ treatment for 20 min. Also, UV-O₃ treatment of TiO₂ films significantly enhanced their solar conversion efficiency. The efficiency of the films without treatment was 4.9%, and was increased to 5.6% by UV-O₃ treatment for 20 min. Therefore the process enhanced the solar conversion efficiency of DSSCs, and can be used to develop high sensitivity DSSCs.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, UV-O₃ treatment, Surface structure

1. 서 론

현대사회의 발전과 더불어 에너지 소비량은 점점 늘어만 가고 있으며 1차 에너지 소비원인 화석 연료의 고갈이 눈앞에 다가왔다. 또한 날로 엄중해지는 환경오염 문제도 현대인들이 해결해야 할 과제로 남아있다. 이로 인해 새로운 청정에너지에 대한 연구가 급격히 늘어나고 있으며 그 중 활발하게 연구되고 있는 에너지가 태양에너지이다. 태양에너지 중에서도 염료감응 태양전지는 저렴한 제조단가와 높은 이론 효율로 1991년 스위스 그라첼 그룹에서 처음으로 발표된

이후 많은 각광을 받고 있다 [1,2]. 염료감응 태양전지는 광합성 원리를 이용한 것으로 염료가 빛을 받고 방출하는 전자에 의하여 전류를 발생하는 장치이다. 이러한 염료감응 태양전지는 광전극의 산화물 반도체막, 염료 그리고 상대 전극 및 전해질로 구성되어 있다 [3-5].

염료감응 태양전지의 이론 효율은 34% 정도 되나 현재 효율은 11% 정도이다. 염료감응 태양전지의 효율을 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며 특히 TiO₂ 광전극의 표면형상 변화에 따른 효율 향상이 기대되는 연구가 활발히 진행되고 있다. TiO₂ 광전극의 표면 처리 방법은 TiO₂ 물질의 개질, 플라즈마 처리 [6], 질산처리 [7] 등의 방법이 연구되고 있

a. Corresponding author: hbg@chonnam.ac.kr

으나 TiO₂ 광전극은 많은 유기물의 잔류로 인해 높은 효율 향상을 기대하기 어렵다.

TiO₂에 대한 UV-O₃ 처리는 다양한 분야에서 연구되고 있다. 특히 광촉매 및 불순물처리 분야에서 많은 연구를 하고 있으며 염료감응 태양전지에서도 응용이 가능하다. UV-O₃ 처리를 하게 되면 오존의 강한 산화분해 작용으로 인해 광전극에 남아있는 불순물을 제거하여 전자의 전달을 용이하게 할 수 있다 [8-10].

본 논문에서는 TiO₂ 광전극의 유기물을 제거하기 위하여 일정 챔버 안에 산소를 넣고 UV를 조사하였다. 산소는 오존으로 바뀌면서 TiO₂ 광전극의 표면형상에 영향을 미치며 이는 염료감응 태양전지의 전기화학 특성에 영향을 줄 것으로 판단되어 본 연구에서는 TiO₂ 광전극의 표면형상 변화에 따른 전기화학특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 TiO₂ 입자 간의 응집특성을 줄이고 분산특성을 향상시키기 위해 시판되고 있는 TiO₂ (P-25, Degussa) 분말을 질산 전처리하였다. 우선 질산 (60%~62%, Daejung Chemicals & Metals)과 증류수를 각각 1 : 120의 부피비로 혼합하여 산성용액을 제조하였다. 다음 제조된 산성용액에 12 g의 TiO₂ 분말을 첨가하여 80℃에서 8시간 가열하여 혼합하였다. 혼합된 용액은 100℃에서 12시간 공기분위기에서 건조한 후 건조된 분말은 아게이트 몰탈을 이용하여 골고루 갈아줌으로써 TiO₂ 페이스트용 분말을 얻었다. TiO₂ 페이스트는 산성용액 (증류수, 에탄올, 질산)에 질산 처리된 TiO₂ 분말을 용해시키고 계면활성도를 높이기 위하여 acetyl acetone (KANTOCJEMICAL Co. INC)과 Triton X-100 (DUKSAN, Japan)을 첨가하였고, 바인더로는 PEG (poly ethylene glycol, m.w. 20000, Wako.)를 사용하여 TiO₂ 페이스트를 제조하였다. 제조된 TiO₂ 페이스트는 DSSCs의 TiO₂ 광전극을 제작하는데 사용되었다. 콜로이드 상태의 TiO₂ 페이스트는 squeeze-planting 방법에 의하여 세척된 FTO (fluorine-doped tin oxide, 8 Ω/cm², 80% transmittance in the visible light) 전도성 유리 기판에 0.5 × 0.5 mm의 크기로 코팅하여 450℃에서 30분 동안 열처리하여 TiO₂ 박막을 얻었다. 열처리된 TiO₂ 박막은 UV-O₃ 처리를 진행하였다. 우선 일정 챔버안에 15 cc/sec로 산소를 15 sec 동안 주입하고

자의선을 조사할 경우 산소는 오존으로 바뀌면서 산화물 반도체 막에 대하여 표면처리를 진행하며 마지막으로 질소를 주입하여 질소 환류를 시킴으로써 산화물 반도체 막과 공기의 접촉을 차단시켰다. 그 후 박막은 Solaronix사의 N719 (cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)를 에탄올에 0.5 mM로 제조된 염료를 흡착하여 광전극을 제작하였다. Pt 상대전극은 우선 준비된 FTO 기판에 직경이 약 0.7 mm의 크기를 갖는 구멍을 뚫는다. 이 구멍은 염료감응 태양전지를 조립한 후 전해액을 주입하는 통로로 사용되며 사용되는 장비는 Drill stand (D392534, Germany)이다. 그 후 FTO 기판은 백금촉매졸 (Pt catalysts sol, Solaronix 사, Switzerland)을 TiO₂ 광전극 제작 시 사용한 squeeze-plating 방법으로 코팅하여 450℃에서 30분 동안 열처리하여 상대전극을 제작하였다.

제작한 광전극과 상대전극 사이에 Solaronix 사의 고분자 필름 (SX 1170-60, d=60 μm)를 이용하여 샌드위치 모양의 셀을 조립하였다. 마지막으로 상대전극에 뚫어 놓은 구멍을 통해 전해액을 주입시킨 후 cover glass를 이용하여 sealing시켜 염료감응 태양전지의 제작을 완성하였다.

UV-O₃ 처리로 광전극의 산화물 반도체 막을 표면처리한 후 표면형상의 변화를 확인하기 위하여 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, S4700, Japan)을 이용하여 표면의 미세구조를 확인하였고 표면거칠기를 확인하기 위하여 non contact mode로 AFM (atomic force microscope, VEECO사, CP-2)을 측정하였다.

표면형상의 변화가 염료감응형 태양전지에 미치는 전기화학특성은 10⁻²~10⁶ Hz의 주파수 범위 내에서 임피던스 (Ivium Technologies, Netherlands)를 이용하여 내부저항을 측정하였으며 I-V측정은 1,000 W Xe Arc Lamp와 AM1.5 filter가 장착된 solar simulator system (Polaronix K3000 solar cell I-V measurement system, Mc Science, Korea)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 산화물 반도체 막의 미세구조 분석

그림 1에서 표면처리하지 않은 TiO₂ 산화물 반도체 막과 UV-O₃로 표면처리 한 TiO₂ 산화물 반도체 막의

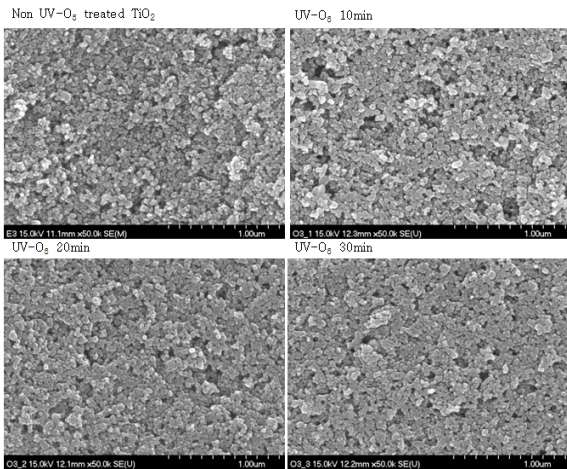


Fig. 1. FE-SEM surface images of TiO₂ films.

FE-SEM 이미지를 나타내었다. 그림 1과 같이 표면 처리를 하지 않는 산화물 반도체 막의 표면은 TiO₂ 입자들이 서로 응집되어 있었고 표면처리를 함으로써 표면에 응집되어 있던 TiO₂ 입자들이 분산되는 것을 알 수 있다. UV-O₃ 처리시간에 따른 FE-SEM 이미지를 보면 처리시간이 길어질수록 응집된 입자들의 분산특성은 향상되는 것을 볼 수 있다. 그러나 표면 처리를 30분 하였을 경우는 20분 간 처리한 FE-SEM 이미지에 비해 포아의 직경이 커졌고 포아의 양도 증가되었으며 TiO₂ 입자들이 다시 응집현상이 있어났음을 알 수 있었다. 이것은 UV-O₃ 처리 시간이 길어질수록 TiO₂ 입자들이 오존의 강한 산화성으로 인하여 다시 응집되는 현상 때문이라고 생각이 된다. FE-SEM 결과로부터 20분 간 UV-O₃ 처리를 한 TiO₂ 산화물 반도체 막의 TiO₂ 입자의 분포나 포아의 크기 및 분포가 UV-O₃ 처리하지 않은 TiO₂ 산화물 반도체 막이나 기타 UV-O₃ 처리시간에 비해 가장 우수하였으며 이는 염료의 흡착량 특성도 가장 우수할 것으로 판단된다.

3.2 TiO₂ 산화물 반도체 막의 표면거칠기 분석

UV-O₃ 처리 후 TiO₂ 산화물 반도체 막의 표면거칠기는 AFM을 측정하여 분석하였다. 그림 2는 표면 처리하지 않은 TiO₂ 산화물 반도체 막과 10분, 20분 및 30분 동안 처리한 TiO₂ 산화물 반도체 막의 평균 거칠기 RMS (root means square roughness) 측정결과이다.

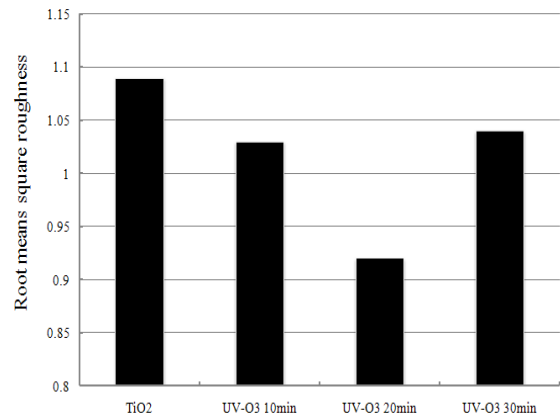


Fig. 2. AFM RMS of TiO₂ films.

UV-O₃ 처리함에 따라 표면 거칠기가 감소되었고, UV-O₃을 10분 간 처리하였을 경우 처리하지 않은 것에 비해 거칠기가 감소하는 것으로 보아 UV-O₃ 처리로 인하여 TiO₂의 응집현상이 개선되었다. 그러나 30분간 처리한 박막의 표면 거칠기를 보면 다시 증가한 것으로 나타났다. 이는 UV-O₃ 처리 시간이 길어짐에 따라 입자들의 강한 산화성으로 인하여 TiO₂ 입자들이 다시 응집되는 현상이 나타나는 것으로 판단된다. 측정수치를 보면 UV-O₃ 20분 처리한 TiO₂ 산화물 반도체 막의 평균 표면 거칠기가 0.92 μm로 가장 작았으며 처리하지 않은 산화물 반도체 막에 비해 0.17 μm 감소하였다. UV-O₃을 10분 간 처리한 평균 표면 거칠기는 1.05 μm이고 30분 간 처리한 박막의 평균 표면 거칠기는 1.04 μm이다. 표면거칠기가 감소함으로써 하여 TiO₂ 산화물 반도체 막의 표면에 불순물이 제거되어 TiO₂가 균일하게 분포되고 또한 pore의 분포가 적절하여 TiO₂ 산화물 반도체 막 표면에 흡착되는 염료의 양이 증가될 것으로 판단된다.

3.3 TiO₂ 산화물 반도체 막의 비표면적 분석

UV-O₃ 처리를 함으로써 TiO₂ 산화물 반도체 막의 미세구조 및 표면 상태에 큰 영향을 미치는 것을 FE-SEM과 AFM을 통하여 알 수 있었다. 이런 미세구조와 표면 상태와 TiO₂ 산화물 반도체 막의 비표면적과의 연관성을 알아보려고 BET (Brunauer, Emmett, Teller)를 측정하였다. BET는 Brunauer, Emmett, Teller라는 세 명의 유명한 공학자에 의하여 개발된 수식으로 이 수식을 이용한 측정법을 말한다. 측정원리는

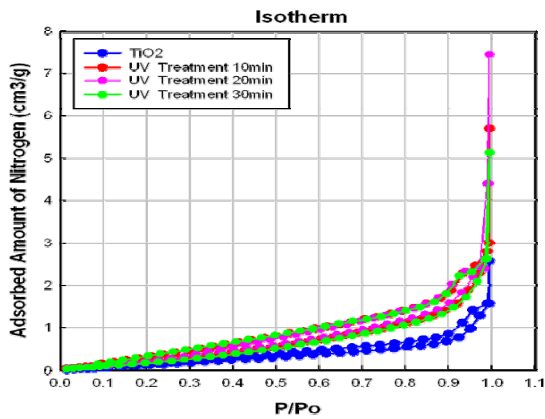


Fig. 3. BET curve of TiO₂ films.

분말 또는 박막의 표면에 질소가스를 흡착 및 탈착시켜 흡착 및 탈착된 가스의 양을 측정하여 BET식으로 계산하여 표면적을 구한다 [11].

흡착은 질소분자들이 압력의 작용 하에 불규칙한 방향과 속도로 고체의 표면과 충돌 시 고체의 표면을 안정시키기 위해 질소분자들은 고체의 표면에 달라붙거나 분리할 때 고체의 표면에 가스가 응축되는 현상이며 탈착은 응축된 분자들이 고체의 표면으로부터 분리되는 현상이다.

V. Dhas. et al의 논문에서는 비표면적이 클수록 TiO₂ 산화물 반도체 표면에 흡착되는 염료의 양이 많다는 것을 확인하였다 [11]. 따라서 이러한 표면 상태와 미세구조 변화가 TiO₂ 박막의 비표면적에 미치는 영향을 알아보기 위하여 BET를 측정하여 보았으며 그 결과는 그림 3과 같다.

그림 3은 처리를 하지 않은 TiO₂ 산화물 반도체 막과 UV-O₃ 처리를 10분, 20분 및 30분 한 TiO₂ 산화물 반도체 막에 대한 N₂ 가스의 흡탈착양을 나타낸다. 그림에서 보면 UV-O₃ 처리를 20분 한 TiO₂ 산화물 반도체 막의 N₂에 대한 흡탈착양이 가장 많음을 알 수 있으며 수식에 의하여 비표면적을 구하여 표 1에서 보여주었다. 처리를 하지 않은 TiO₂ 산화물 반도체 막은 0.71 cm²/g의 비표면적을 나타내고 있으며 UV-O₃ 처리를 10분, 20분 및 30분 한 TiO₂ 산화물 반도체 막의 비표면적은 각각 1.11 cm²/g, 1.31 cm²/g 및 1.08 cm²/g으로 나타났다. 수치 상에서 보시다시피 UV-O₃ 처리를 20분 한 TiO₂ 산화물 반도체 막의 비표면적이 가장 넓은 것을 알 수 있었다. 넓은 비표면적을 갖는 TiO₂ 산화물 반도체 막은 보다 많은 염료

Table 1. BET data of TiO₂ films.

Property	Unit	Contents			
		TiO ₂	UV-O ₃ 10 min	UV-O ₃ 20 min	UV-O ₃ 30 min
Surface area	cm ² /g	0.71	1.11	1.31	1.08
Pore volume	cm ³ /g	0.24	0.43	0.46	0.40

분자들이 TiO₂ 산화물 반도체 막 표면에 흡착되고 따라서 높은 전류를 생성할 수 있으며 염료감응 태양전지의 광전변환효율은 향상될 것이다. 포아볼륨의 경우도 UV-O₃ 처리를 20분을 할 경우 TiO₂ 산화물 반도체 막이 가장 적합한 포아볼륨을 나타내고 있으며 포아는 염료분자들이 흡착할 수 있는 공간을 제공해 준다. 20분 동안 UV-O₃ 처리한 TiO₂ 산화물 반도체 막의 포아볼륨 (0.46 cm³/g)은 처리하지 않은 TiO₂ 산화물 반도체 막 (0.24 cm³/g)보다 증가하였으며 표 1에서 처리시간에 따른 BET값과 포아볼륨을 나타내었다.

3.4 TiO₂ 산화물 반도체 막의 흡수스펙트럼 분석

그림 4에서는 표면처리하지 않은 TiO₂ 산화물 반도체 막의 염료 흡착 전과 흡착 후 그리고 10분, 20분 및 30분 간 UV-O₃ 처리한 TiO₂ 산화물 반도체 막의 염료를 흡착한 후의 흡수스펙트럼을 나타내었다.

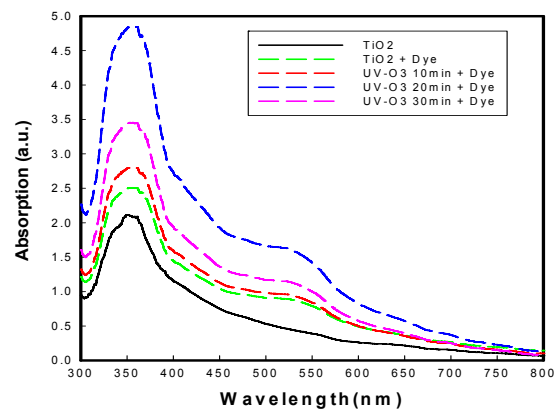


Fig. 4. The variation of the absorption of TiO₂ films before and after UV-O₃ treatment.

UV-O₃ 미처리와 염료 미흡착한 TiO₂ 산화물 반도체 막은 TiO₂의 흡수과장영역에서 빛의 흡수가 일어났고 염료를 흡착한 TiO₂ 산화물 반도체 막은 염료의 흡수과장영역인 538 nm 근처에서 빛이 흡수되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 UV-O₃ 처리를 한 TiO₂ 산화물 반도체 막과 UV-O₃ 처리를 하지 않은 TiO₂ 산화물 반도체 막을 염료 흡착한 후의 흡수 스펙트럼을 비교한 결과 20분 간 UV-O₃ 처리한 TiO₂ 산화물 반도체 막의 538 nm 과장에서의 흡수가 가장 우수하였다. 이것은 UV-O₃ 처리를 20분 간 함으로써 TiO₂ 산화물 반도체 막의 표면에너지와 비표면적이 가장 우수하였으며 앞에서 언급한 결과와 일치한 것을 알 수 있다.

3.5 염료감응 태양전지의 임피던스 특성

그림 5는 표면처리를 진행한 시간에 따른 염료감응 태양전지의 임피던스 나이퀴스트 선도를 보여준다. 그림에서 보면 표면 처리시간에 따라 R₂가 감소되었다. R₂는 TiO₂에 주입된 전자가 전해질의 I₃⁻로 이동되는 계면, 즉 TiO₂/염료/전해질 계면에서 나타나는 저항이다. UV-O₃로 표면처리를 함으로써 염료의 흡착량이 증가함에 따라 염료가 빛을 받아 생성되는 여기전자 수가 증가하였다. 따라서 R₂ 값이 감소한 것이다. 즉 반도체 산화물의 전도대로 주입된 전자의 양이 증가할수록 전류의 흐름이 증가하고 저항 R₂가 감소한다는 것을 의미한다. 표면처리를 하지 않은 R₂ 저항은 14.8 Ω이며 표면처리를 10분, 20분 및 30분 한 염료감응 태양전지의 R₂ 저항은 각각 13.7 Ω, 10.8 Ω 및 12.6 Ω을 나타내었다. 즉 표면처리를 20분 처리한 염료감응 태양전지의 경우 가장 작은 내부저항을 나타냈으며 이는 위에서 분석한 표면형상과 일치한 결과를 나타내었다.

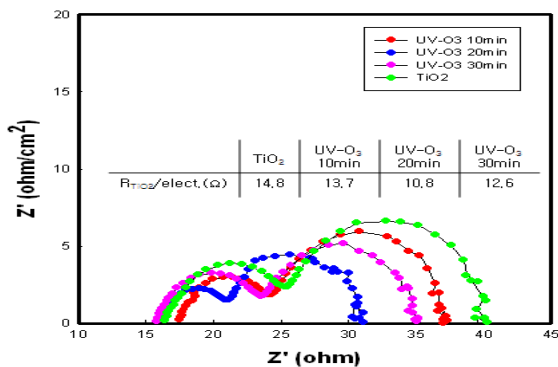


Fig. 5. EIS nyquist diagrams of TiO₂ film using UV-O₃ treatment.

3.6 염료감응 태양전지의 전류-전압특성

UV-O₃ 표면처리 및 처리 시간에 따른 염료감응 태양전지의 개방전압 (V_{oc}), 전류밀도 (J_{sc}), fill factor (FF) 및 광전변환효율 (η)은 전류-전압(I-V)특성을 통하여 알아보았으며 그림 6에 나타내었다. UV-O₃ 처리하지 않은 경우 V_{oc}는 0.7 V, J_{sc}는 11.34 mA/cm²이고 FF와 η는 각각 61%와 4.9%를 나타내었다. UV-O₃ 처리함으로써 염료감응 태양전지의 전류밀도는 모두 표면 처리하지 않은 것에 비하여 향상하였으며 그 중 20분 동안 UV-O₃ 처리를 한 전지의 전류밀도가 12.85 mA/cm²로 가장 높았음을 알 수 있었다. 이것은 UV-O₃ 처리를 20분 한 경우 TiO₂ 산화물 반도체 막 표면이 우수한 다공성 특성을 나타내었고 표면 평균 거칠기도 가장 우수하였으며 또한 비표면적도 가장 크게 나타났기 때문이다. 광전변환효율은 UV-O₃ 처리를 20분 한 경우 5.6%로 처리하지 않은 경우에 비해 0.7% 정도 향상됨을 알 수 있었다. 표 2에서 전류-전압특성을 측정된 값을 나타내었다.

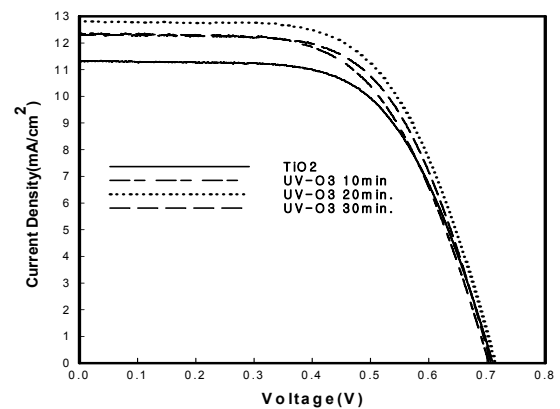


Fig. 6. IV curve of TiO₂ films before and after UV-O₃ treatment.

Table 2. I-V data of dye-sensitized solar cells before and after UV-O₃ treatment.

	V _{oc} (v)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η(%)
TiO ₂	0.70	11.34	0.61	4.9
10 min	0.71	12.40	0.61	5.3
20 min	0.71	12.85	0.62	5.6
30 min	0.70	12.40	0.62	5.3

4. 결 론

UV-O₃ 처리는 TiO₂ 산화물 반도체 입자의 크기나 결정성에 영향을 미치지 않았으나 입자 간의 응집특성이 개선되었고 입자 간의 분산특성이 향상되었으며 표면거칠기는 UV-O₃ 미처리보다 20분 UV-O₃ 처리한 것이 1.09 μm 에서 0.92 μm 로 개선되었다. 또한 비표면적 역시 향상되었으며 UV-O₃ 처리를 20분 한 경우 비표면적과 빛의 흡수도가 가장 우수하였다. 이때 비표면적은 80% 증가한 1.31 cm^2/g 이었다. 전기화학 특성을 보면 역시 20분을 할 경우 가장 좋은 특성을 나타내고 있으며 이때 임피던스는 10.8 Ω 를 나타내고 광전변환효율은 5.6%로 가장 우수하였다. 이러한 결과는 UV-O₃ 처리로 표면형성 변화 즉 UV-O₃의 강한 산화분해 작용으로 인해 TiO₂ 산화물 반도체 막의 표면거칠기 향상 및 비표면적이 증가하여 TiO₂ 산화물 반도체 막의 염료 흡착량이 증가되었기 때문이라고 판단된다.

감사의 글

본 과제는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도산업 인재양성사업의 연구결과입니다.

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, and D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8054 (1985).
- [3] E. M. Jin, K. Park, J. Yun, C. K. Hong, M. Hwang, B. Park, K. Kim, and H. B. Gu, *Surf. Rev. Lett.*, **17**, 15 (2010).
- [4] N. G. Park, *Polymer Science and Technology*, **14**, 407 (2003).
- [5] M. Grätzel, *J. Photoch. Photobio. A Chemistry*, **164**, 7 (2004).
- [6] K. H. Park and M. Dhayal, *Electrochem. Commun.*, **11**, 75 (2009).
- [7] K. H. Park, E. M. Jin, H. B. Gu, S. E. Shim, C. K. Hong, *Mat. Lett.*, **63**, 2208 (2009).
- [8] A. Hagfeldt, U. Bjorksten, and M. Gratzel, *Phys. Chem*, **100**, 8045 (1996).
- [9] B. K. Lee and J. J. Kim, *Current Appl. Phys.*, **9**, 404 (2009).
- [10] A. Zaban, A. Meier, and B. A. Gregg, *J. Phys. Chem.*, **B107**, 3019 (2003).
- [11] V. Dhas, S. Muduli, S. Agarkar, A. Rana, B. Hannoyer, R. Banerjee, and S. Ogale, *Sol. Energy*, **85**, 1213 (2011).