

졸겔법에 의한 DSSC 광전극의 전기화학적 특성

박아름¹, En Mei Jin¹, 구할본^{1,a}

¹ 전남대학교 전기공학과

Electrochemical Characteristics of TiO₂ Photoelectrode for DSSC Prepared by Sol-gel Method

A-reum Park¹, En Mei Jin¹, and Hal-Bon Gu^{1,a}

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

(Received February 11, 2012; Revised February 28, 2012; Accepted March 7, 2012)

Abstract: In general, a photoelectrode in DSSC(dye sensitized solar cell) are fabricated by using the TiO₂ (Titanium dioxide) to realize high efficiency and the efficiency of DSSC is affected by the size, the shape and the property of TiO₂. We synthesized the crystalline TiO₂ by sol-gel method. In spite of many merits, only weakness for the sol-gel method is taking many process times. To solve this problem, we reduced the fabricating processes. The reduced process is the making process that is TiO₂ sol to TiO₂ powder with including of two heat treatment and two mixing. We could simplify the process by preparing TiO₂ sol to TiO₂ paste directly. As a result, DSSC fabrication process is simplified and we have obtained the efficiency best result 3.88% with V_{OC}=0.71 V, J_{SC}=8.70 mA/cm⁻², and FF=62.37%, respectively.

Keywords: DSSC, TiO₂, Sol-gel

1. 서 론

염료감응 태양전지는 박막형 태양전지로 풍부한 원재료로 인해 제조가격이 저렴하며 투명성, 유연성 등을 가지고 있어 건물일체형으로 이용 가능하며 사용하는 염료에 따라 다양한 색상을 구현 가능하여 외적인 아름다움을 추구할 수 있는 태양전지이다 [1-5]. 이론효율은 33%로 현재 개발 중인 많은 태양전지 가운데 가장 높은 수치를 나타내고 있으나 현재까지 얻어진 최고 효율은 13.1%로 효율 향상을 위해 많은 연구가 활발히 진행되고 있다 [6]. 특히 염료감응 태양전지의 광전극은 고효율 염료감응 태양전지를 실현하는데 가장 중요한 요소이다.

주로 사용되는 광전극의 재료로 ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃와 같은 산화물 반도체 중 하나인 TiO₂는 염료감응 태양전지에서 상대적으로 높은 에너지 밴드갭, 우수한 안정성, 낮은 표면상태, 높은 기전력, 낮은 재결합 확률 등으로 인해 광전극 소재로 가장 많이 사용되고 있으며 현재까지 가장 우수한 효율을 보고하고 있다 [7]. TiO₂는 광전극에서 염료 분자를 흡수하는 역할과 동시에 광자 에너지에 의해 염료에서 여기된 전자가 전도성 기관까지 흐를 수 있도록 전자의 통로의 역할을 한다. 전자를 발생시키는 염료의 양을 결정하는 요인이 되고 산화물 TiO₂의 네트워크 상태에 따라 전자의 흐름이 결정되기 때문에 염료감응 태양전지에서 매우 중요한 요소라고 할 수 있다. 따라서 TiO₂의 입자 크기와 모양, TiO₂로 제조된 페이스

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

트의 점도 등과 같은 요소는 염료감응 태양전지의 고효율화를 실현하는데 있어서 매우 큰 영향을 미친다.

TiO₂의 합성 방법으로는 수열합성법, 용매열합성법, 졸겔법 등이 있다.

졸겔법은 금속 화합물을 용액으로 만들고 가수분해, 중축합 반응을 진행시켜 산화물 고체를 제조하는 방법이다. 표 1의 process I에서 step1~step4는 통상적인 졸겔 제조 공정을 나타내고 있고 step5~step12는 합성된 졸을 사용하여 TiO₂ 페이스트를 제조하는 공정을 나타내고 있다. 이러한 졸겔법은 얇고 투명한 박막을 제작하는 것이 가능하며 졸겔 공정 상 교반 시간, 온도, 첨가물의 비율, 촉매의 종류와 양 등 매우 다양한 매개변수를 통해 결정상과 입자크기, 모양 등을 자유롭게 조절할 수 있어 염료감응 태양전지의 특성을 향상시킬 수 있으나 합성 공정이 다소 복잡하다는 단점이 있다.

본 실험에서는 졸겔법의 단점인 상대적으로 긴 제조 시간을 줄이고자 합성공정을 간소화한 표 1의 process II에 의해 고순도, 고균일도 TiO₂ 합성과 TiO₂ 페이스트를 제조하였다.

2. 실험 방법

2.1 물질

본 실험에서는 졸겔법으로 TiO₂를 합성하기 위해 출발물질인 TTIP (titanium tetra-isopropoxide, 99.95%, Junsei Co.)와 용매인 증류수, 촉매 역할로 질산 (Sigmaaldrich Co.)을 사용하였다.

합성된 TiO₂를 사용하여 표 1에 나타낸 것과 같이 process I은 기존에 많이 알려져 있는 졸겔 방법을 이용하여 TiO₂를 분말화한 후 다시 TiO₂를 페이스트화하는 공정이다. 이 공정에서 TiO₂ 페이스트는 바인더와 용매, 증점제로 각각 하이드로프로필 셀룰로오스 (hydropropyl cellulose, sigma aldrich Co., St. Louis, U.S.A.)와 증류수, 아세틸 아세톤 (acetyl acetone, 99%, KANTOCJEMI CAL Co. INC.)을 사용하였다. Process II의 방법으로 기존에 알려져 있는 방법인 process I의 복잡한 공정을 줄이기 위하여 실험을 진행하였다. Process II에서는 페이스트를 제조하기 위해 에틸 셀룰로오스 (ethyl cellulose, sigma aldrich Co., St. Louis, U.S.A.)를 바인더로 사용하였고, 용매로 테피놀 (Terpineol, Fluka, BioChemika,

Table 1. Flow chart of preparation of TiO₂ paste.

	Process I	Process II
Step 1	Mixing Titanium Alkoxide with Alcohol Solvent	Mixing TTIP with DI Water at 40°C for 6 h
Step 2	Adding DI water for hydrolysis	
Step 3	Adding acid or basic for peptization and control on reaction rate	Adding nitric acid and then mixing at 40°C for 48 h
Step 4	TiO ₂ sol	TiO ₂ sol
Step 5	Dry at 100°C for 12h	/
Step 6	Grinding	/
Step 7	Amorphous TiO ₂ powder	/
Step 8	Annealing for 1h at 500°C	/
Step 9	Grinding	/
Step 10	Crystalline TiO ₂ powder	/
Step 11	Ball milling prepared crystalline TiO ₂ powder with solvents, binder and so on.	Stirring prepared TiO ₂ sol with mixture (terpineol, ethylcellulose, ethanol) and then mixing the sample using three roll mill for dispersion of TiO ₂ paste
Step 12	TiO ₂ paste	TiO ₂ paste

Germany)과 에탄올을 사용하였다.

염료는 N719 (Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanat-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium))를 에탄올 용매에 0.5 mM로 12시간 동안 용해하여 사용하였고 전해질은 lithium iodide 0.5 M (99.9%, ALDRICH, USA), DMP II 0.6 M (Solaronix SA, USA), 4-tert-butyl pyridine (ALDRICH, USA) 0.5 M을 3-methoxy propionitrile (99%, Wako, Japan) 10 ml 용매에 12시간 용해시켜 제조하였다.

2.2 졸겔법에 의한 TiO₂ 졸의 합성

표 1의 process I은 많이 알려져 있는 통상적인 TiO₂ 분말의 졸겔 합성방법이고 process II는 통상적인 졸겔 방법인 process I과 같은 번거로운 실험과정을 줄이고자 TiO₂ 졸에서 바로 페이스트화 하는 방법을 나타내었다. TiO₂ 졸 합성과정에 있어서 통상적으로 알코올계 용매가 사용되고, 가수반응을 위한 증류수가 별도로 첨가된다 (process I - step1~step2). 본 실험에서는 알코올계 용매 대신 증류수를 사용함으로써 증류수를 별도로 첨가하는 공정이 불필요하였다. TiO₂ 졸은 TTIP와 증류수를 반응조를 사용하여 40°C에서 200 rpm의 교반속도로 혼합한 후 질산을 첨가하여 합성하였다. 이 때 증류수는 TTIP를 분산시키고 TTIP의 OR기를 hydroxyl groups으로 치환하는 가수분해 역할을 하였고 질산은 합성 반응 속도를 조절하는 촉매 역할을 함과 동시에 합성 시 해교 작용을 한다.

2.3 TiO₂ 페이스트 제조

Process I과 같이 졸겔 합성한 TiO₂ 분말은 하이드로프로필 셀룰로오스와 증류수, 아세틸 아세톤을 볼 밀링 용기에 넣고 100 rpm에서 10시간 동안 밀링하여 페이스트로 제작되었다. Process II에서는 직접 TiO₂ 졸을 페이스트화하는 방법으로 process I의 step 5~10까지의 과정을 없애고 TiO₂ 페이스트를 제조하였다. 이때 제조된 TiO₂ 페이스트를 P라고 명명하였다. Process II의 step 11에 타나낸 것과 같이 제조된 TiO₂ 졸은 에틸 셀룰로오스, 테피놀 및 에탄올을 가열교반기 (hot plate magnetic, DE/CMag HS-7, IKA-WERKE)를 사용하여 혼합한 후 일정한 양의 솔벤트를 증발시켰다. 그 다음 페이스트의 분산

특성을 향상시키기 위하여 에탄올을 첨가한 후 three roll mill (EXAKT 50I, Daehwa Tech)을 이용하여 페이스트의 점도를 조절하였다. 여기서 페이스트의 점도를 조절하기 위하여 에틸 셀룰로오스의 양을 각각 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g을 첨가하였고 제조된 페이스트를 S1, S2과 S3으로 명명하였다. 또한 페이스트의 분산특성을 향상시키기 위해 에탄올의 양을 각각 20, 25 ml, 30 ml 및 35 ml로 변화시켰으며 제조된 페이스트를 각각 S4, S5, S6 및 S7로 명명하였다.

2.4 분석방법

제조된 TiO₂ 페이스트는 0.5×0.5 cm²의 크기의 염료 감응 태양전지로 제작되었고 solar simulator LAB50, Polaronix K201 (맥사이언스, Korea)을 이용하여 1,000 W Xe Arc 램프와 AM1.5 조건에서 광전류-전압특성을 측정하였다. 염료감응 태양전지의 내부저항은 Ivium Technologies (Netherlands)를 사용하여 0.1 Hz~10⁵ Hz의 주파수 영역에서 AC 임피던스 (Thermo-Oriel, USA)를 측정하였고, 염료감응 태양전지의 전자 재결합 속도 (IMVS, Intensity modulated photovoltage spectroscopy)는 동일 장비인 Ivium Technologies를 사용하여 측정 후 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 알려져 있는 TiO₂의 졸겔 합성 및 페이스트 제조까지 공정은 매우 복잡하다. 본 실험에서는 TiO₂ 졸 제조한 후, 건조, 분쇄 및 열처리를 반복하여 제조과정 중에서 일어날 변수들을 줄이고자 TiO₂ 졸에서 바로 페이스트를 제조하였다.

페이스트 제조 과정 중에 바인더로 첨가되는 에틸 셀룰로오스의 첨가량과 용매로 첨가되는 무수에탄올의 첨가량을 조절하여 최적의 페이스트를 도출하고자 하였다.

그림 1에서 에틸 셀룰로오스의 첨가량에 따른 페이스트 (S1, S2, S3)를 이용하여 제작한 염료감응 태양전지의 IMVS 결과를 나타내었다. IMVS는 개방회로에서 측정되며, 여기자가 전해액 또는 염료로 결합되는, 즉 재결합의 평균 시간을 의미한다 [8]. 전자의 재결합 시간상수 (τ)는 식 $\tau = 1/(2\pi f_{\min})$ 에 의해 계산되었으며 f_{\min} 은 측정된 IMVS에서 최고점의 주파수이다. 그 결과 S1, S2 및 S3의 τ 값은 각각 0.1418 s,

0.1418 s, 0.1004 s이다. S3의 재결합시간이 가장 빠르게 나타났다. 이러한 결과는 에틸 셀룰로오스의 과도한 첨가에 의해 상대적으로 TiO_2 의 함량이 감소되었고 그로 인해 원활한 TiO_2 네트워크 형성이 이루어지지 않을 것을 의미한다. S1~S3 페이스트로 제작된 광전극의 임피던스 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 결과로 부터 S2의 내부저항 R2가 25 Ω 로 가장 작은 저항 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 IMVS 결과와 일치함을 알 수 있었다. 바인더 첨가량이 상대적으로 적은 S1의 저항 값은 30 Ω 로 FTO (fluorine doped tin oxide) 기판과 TiO_2 페이스트 간의 접착력이 부족하여 나타난 결과이며 FTO 기판과 TiO_2 페이스트의 접착이 잘 이루어지지 않은 경우 TiO_2 에서 FTO까지 전자의 이동이 원활하게 이루어지지 못한다. 반면 바인더 첨가량이 상대적으로 많은 S3의 경우 66 Ω 로 매우 높은 저항 값을 나타내었다. 과도하게 첨가된 바인더는 열처리 공정을 통해 완벽하게 휘발하지 못하고 TiO_2 박막에 남아있게 되며 염료감응 태양전지가 동작하는 과정에서 전자의 이동에 저항으로 작용하게 된다는 것을 의미한다.

S1, S2, S3 페이스트를 이용하여 제작한 염료감응 태양전지의 전류전압특성을 그림 3에 나타내었으며 IMVS 및 임피던스 측정결과와 일치하였다. 저항 값이 매우 크게 나타난 S3의 조건으로 제작한 염료감응 태양전지의 경우 개방전압 (V_{oc}), 전류밀도 (Jsc), fill factor (FF) 및 광전변환효율 (η)은 각각 0.72 V, 4.54 mA/cm^2 , 67.49% 및 2.21%로 가장 낮은 효율이 나타났으며 S2의 경우, 개방전압, 전류밀도, fill factor 및 광전변환효율은 각각 0.73 V, 7.59 mA/cm^2 , 62.10% 및 3.45%로 가장 우수한 효율을 나타내었다. 이상에서 측정된 상세한 결과들을 표 2에 나타내었다.

페이스트 제조 과정에 있어 에틸 셀룰로오스의 첨가량을 조절된 결과 0.6 g을 첨가한 S2를 사용하여 제작한 염료감응 태양전지가 가장 우수한 특성을 나타내었다. 그 결과로 에틸 셀룰로오스 첨가량을 0.6 g으로 결정하였다.

이러한 에틸 셀룰로오스의 용매로 사용된 테피놀은 오일베이스 (oil-based)이다. 반면 합성된 TiO_2 졸은 워터베이스 (water-based)로 두 물질을 혼합할 경우 자연적으로 분리가 발생한다. 이 두 물질의 혼합을 위해 무수에탄올을 첨가하였고 그 첨가량을 조절하여 제조한 페이스트 (S4~S7)는 염료감응 태양전지 제작에 사용되었다.

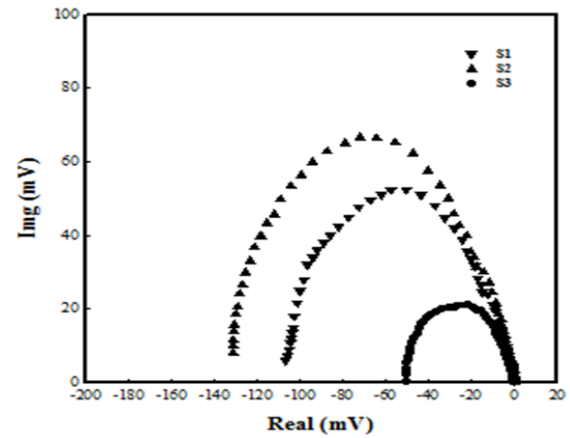


Fig. 1. The IMVS response plots of the DSSC prepared by using S1, S2 and S3.

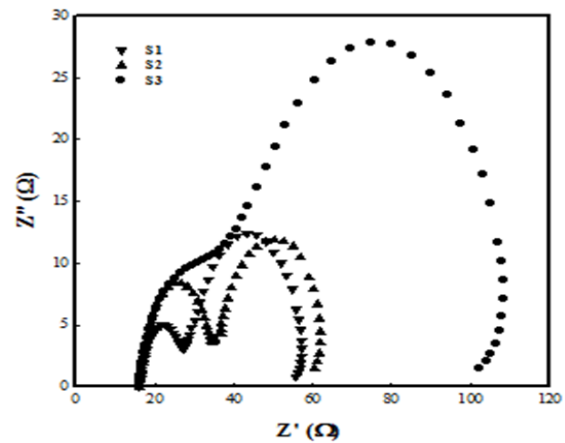


Fig. 2. The impedance of the DSSC prepared by using S1, S2 and S3.

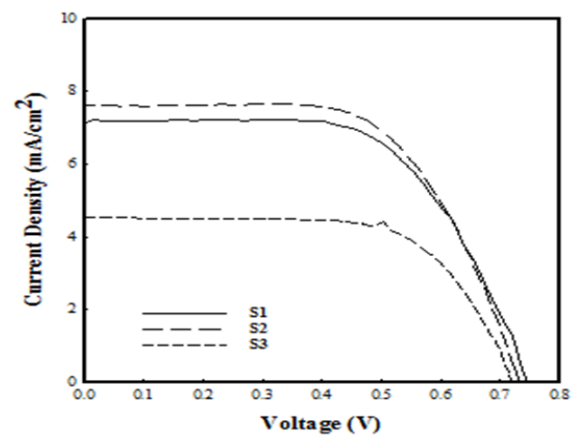


Fig. 3. I-V curve of the DSSC prepared by using S1, S2 and S3.

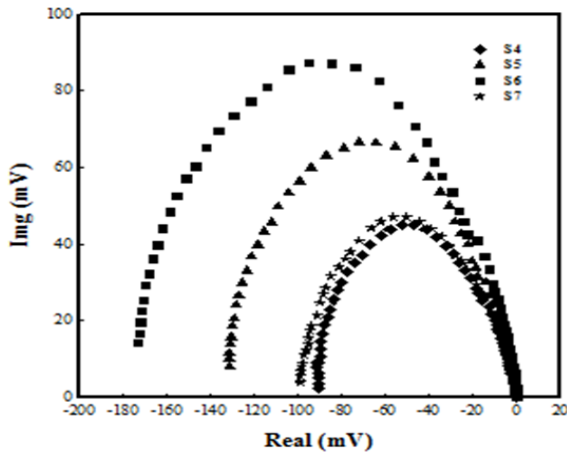


Fig. 4. The IMVS response plots of the DSSC prepared by using S4, S5, S6 and S7.

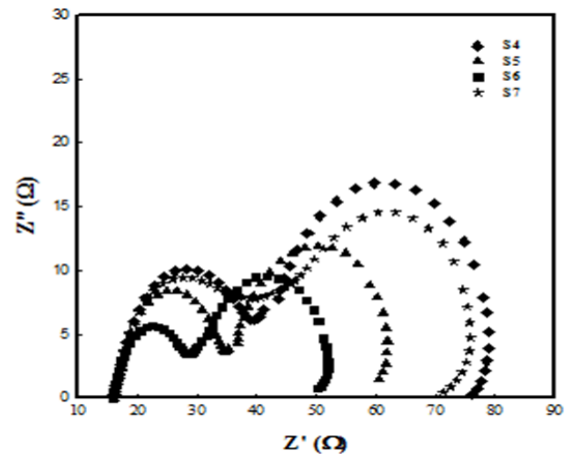


Fig. 5. The impedance of the DSSC prepared by using S4, S5, S6 and S7.

Table 2. Data of the DSSC prepared by using S1, S2 and S3.

sample	Voc	Jsc	FF	η	R2	f_{min}	τ
S1	0.74	7.15	61.8	3.29	30	1.122	0.142
S2	0.73	7.59	62.1	3.45	25	1.122	0.142
S3	0.72	4.54	67.5	2.21	66	1.585	0.100

그림 4에서 S4~S7 페이스트를 이용하여 제작한 염료감응 태양전지의 IMVS 결과를 나타내었다. S4, S5, S6 및 S7의 전자의 재결합 시간 τ 값은 각각 0.1264 s, 0.1418 s, 0.1592 s, 0.1264 s로 계산되었다. S4, S5, S6의 경우 에탄올의 첨가량이 증가함에 따라 전자재결합 시간이 늦어지는 양상을 보였으나 S7의 경우 전자재결합 시간이 다시 빠르게 나타났다. 이는 적절한 양의 에탄올을 첨가함으로써 테피놀의 오일성분을 줄여주어 전자 재결합 시간이 느려진다는 것을 알 수 있다. S4~S7 페이스트로 제작된 광전극의 임피던스를 측정할 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5의 결과로부터 S6 페이스트로 제작된 광전극의 내부저항 R2가 22 Ω 으로 가장 작은 저항 값을 나타내었다.

에탄올이 25 ml 첨가된 S4 페이스트로 제작된 광전극의 경우 저항 R2가 36 Ω 으로 가장 높게 나타났다. 상대적으로 적게 첨가된 무수에탄올에 의해 테피놀의 오일성분이 페이스트에 남게 되어 TiO₂ 광전극의 염료 흡착이 잘 이루어 지지 않는다는 것을 의미한다.

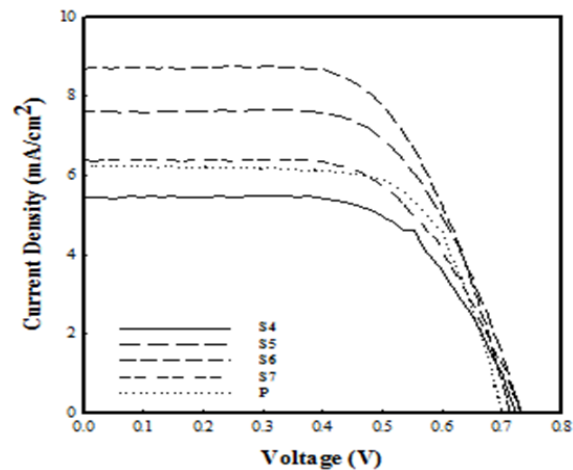


Fig. 6. I-V curve of the DSSC prepared by using S4, S5, S6, S7 and P.

Table 3. Data of the DSSC prepared by using S4, S5, S6, S7 and P.

sample	Voc	Jsc	FF	η	R2	f_{min}	τ
S4	0.72	5.45	64.6	2.55	36	1.259	0.127
S5	0.73	7.59	62.1	3.45	25	1.122	0.142
S6	0.71	8.70	62.4	3.88	22	1.000	0.159
S7	0.73	6.38	61.9	2.88	32	1.259	0.126
P	0.70	6.22	68.7	2.99	26	2.512	0.063

반면 에탄올이 40 ml 첨가된 S7 페이스트로 제작된 광전극의 경우 저항 R2가 32 Ω 로 나타났다. 페이스트에 에탄올의 함유량이 상대적으로 높게 되는 경우 페이스트가 쉽게 굳어져 박막 표면에 크랙이 형성되며 이러한 크랙으로 인해 TiO₂ 페이스트와 FTO 기판의 접착이 저하되고 염료흡착 과정에서 TiO₂ 박막이 떨어져 나오는 결과가 초래되었다.

그림 6의 전류전압특성 결과와 같이 S4, S5, S6, S7 페이스트로 제작한 염료감응 태양전지는 S6일 경우 가장 우수한 효율특성을 나타내었다. S6의 경우 개방전압은 0.71 V, 전류밀도는 8.7 mA/cm², fill factor와 효율은 각각 62.4%와 3.88%를 나타내었다. 그리고 이는 일반적으로 많이 알려져 있는 process I 과 같은 방법으로 졸겔 합성한 TiO₂를 페이스트화한 P 페이스트보다 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. P 페이스트의 경우 26 Ω 의 R2 값이 나타내었고 재결합 속도 상수는 0.063 s로 계산되었으며 개방전압, 전류밀도, FF 및 광전변환효율은 각각 0.70 V, 6.22 mA/cm², 68.7% 및 2.99%를 나타내었다.

이것은 process II의 간소화된 방법으로 제조한 페이스트는 에틸 셀룰로오스를 0.6 g, 에탄올을 30 ml 첨가한 S6의 경우 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었으며 기존에 알려져 있는 졸겔법으로 제조한 TiO₂를 제조한 다음 열처리하고 다시 페이스트화 하는 복잡한 방법을 대신 졸겔합성한 TiO₂졸을 바로 페이스트화 하여 제조 공정을 간소화하여 보다 우수한 특성을 나타내었으며 또한 이를 통해 염료감응 태양전지의 산업화 과정 중 원가절약에도 큰 도움을 줄 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 졸겔합성에서 TiO₂ 페이스트를 제조하기까지의 공정을 간소화하였다. 즉, 일반적으로 합성된 TiO₂졸은 분말화하기 위하여 TiO₂졸을 두 번의 열처리와 믹싱 공정을 필요로 한다. 이와 같은 공정에서 TiO₂졸을 분말화하지 않고 바로 TiO₂ 페이스트로 제조하여 복잡한 합성 공정을 간소화하는데 성공하였다. 염료감응 태양전지의 제조 공정을 간소화하

는 과정에서 바인더로 사용되는 에틸 셀룰로오스를 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g으로 변화하여 첨가하였고 그 중 0.6 g을 첨가한 경우 가장 우수한 특성을 보였으며 이 때 V_{oc}, J_{sc}, FF 및 광전변환효율은 각각 0.73 V, 7.59 mA/cm², 62.10% 및 3.45%를 나타내었다. 또한 TiO₂ 졸과 에틸 셀룰로오스 용매로 사용된 테피놀의 혼합을 위해 첨가되는 에탄올의 양을 20 ml, 25 ml, 30 ml, 35 ml로 조절하였다. 에탄올을 30 ml 첨가한 경우 가장 우수한 특성을 보였으며, 개방전압, 전류밀도, FF 및 광전 변환효율은 각각 0.71 V, 8.70 mA/cm², 62.37% 및 3.88%를 나타내었다.

결과적으로 졸겔법을 통해 우수한 결정성을 갖는 TiO₂ 산화물 반도체를 합성하였고 복잡한 합성 공정을 간소화하는데 성공하였으며, 또한 TiO₂를 합성 후 분말로 제조하여 제작한 염료감응 태양전지보다 15% 증가한 3.88%의 광전변환효율을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

REFERENCES

- [1] J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 49 (2008).
- [2] Y. Wang, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **93**, 1167 (2009).
- [3] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and C. Cao, *Adv. Mater.*, **21**, 4087 (2009).
- [4] H. Zhu, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **93**, 1461 (2009).
- [5] G. Conibeer, *Materials Today*, **10**, 42 (2007).
- [6] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Science*, **334**, 629 (2011).
- [7] R. Katoh, A. Furube, M. Murai, Y. Tamaki, K. Hara, and M. Tachiya, *C. R. Chimie*, **9**, 639 (2006).
- [8] J. S. Im, S. K. Lee, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 461 (2011).