Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 26, No. 12, pp. 878-881, December 2013
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2013.26.12.878

바인더 함량에 따른 염료감응 태양전지의 효율에 관한 연구

기현철[1], 정행윤[1,2], 구할본[2,a]
[1] 한국광기술원 광융합시스템연구센터
[2] 전남대학교 전기공학과

A Study on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cell Based on the Volume of Binder Addition

Hyun-Chul Ki[1], Haeng-Yun Jung[1,2], and Hal-Bon Gu[2,a]
[1] Photonics Fusion System Research Center Researcher, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 500-779, Korea
[2] Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received August 2, 2013; Revised August 12, 2013; Accepted November 5, 2013)

Abstract: In this study, we have fabricated the dye sensitized solar cell (DSSC) composed by a transparent conductive oxide (TCO), a nanocrystalline semiconductor film usually TiO_2, a sensitizer adsorbed on the surface of the semiconductor, an electrolyte containing a redox mediator and a counter electrode. The TiO_2 nanopowder was prepared by sol-gel methode. The HCl (hydrochloric acid) and TBAOH (Tetrabutyl amonium hydroxide) was added for improving the catalyst and distributed properties of TiO_2 nanopowder. Ammonium hydroixde was added in order to control the morphology and size of TiO_2 nano crystal. A TiO_2 paste for working electrode was prepared with the addition of HPC (hydroxypropyl cellulos) used as a binder of which volume was controled as 1.3, 1.5, 1.7, and 2.0%. The measured I-V curves of assembled DSSC showed that the cell with 1.7% HPC binder had the best efficiency of 6.79%.

Keywords: Dye-sensitized solar cell, Binder, Sol-gel

1. 서 론

지구 온난화와 고유가 시대를 더불어 최근 일본의 원자력 발전소 폭발은 신재생 에너지 개발이 얼마나 중요하며 오늘날 숙명적 과제임을 관심 갖게 한다.

현재 태양광 시장의 대부분을 차지하고 있는 결정질 실리콘 태양전지는 실리콘 잉곳의 공급이 수요를 따라가진 못해 원료 값이 폭등하고 복잡한 제조 공정과 비싼 제조단가로 인해 경쟁력이 약화되어 어려움을 겪고 있다. 따라서 실리콘 태양전지의 낮은 제조단가와 높은 효율을 갖춘 태양전지의 연구와 상용화가 절실한 시점이다 [1-3]. 실리콘 태양전지의 대안으로서 차세대 태양전지가 거론되는 가운데 염료감응 태양전지가 큰 관심을 갖고 있다.

염료감응 태양전지는 1991년 스위스 로잔에 있는 Ecole Polytechnique Federale의 Gratzel 교수의 연구팀에 의해 광전변환효율 11.6%가 보고되면서 알려졌

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

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

으며 이에 따라 Gratzel 전지라고 부르기도 한다 [4, 5]. 염료감응 태양전지는 식물의 광합성 원리를 응용한 태양전지로 금속 산화물 표면에 염료를 흡착시켜 광전기 화학적 반응에 의해 전기를 생산하는 것을 기본으로 한다 [6].

염료감응 태양전지용 광전극은 전도성 기판 위에 나노 크기의 산화물 반도체가 코팅되어 이루어져 있다. 광전극에 사용되는 산화물 반도체는 염료 저장 능력을 통해 염료 분자를 흡수하는 역할과 동시에 광자 에너지에 의해 염료에서 여기된 전자가 전도성 기판까지 흐를 수 있도록 전자의 통로의 역할을 한다. 광전극 바인더의 첨가량에 따라 기공의 생성이 어느 정도인지에 따라 염료의 흡착성이 달라질 수 있다 [7,8]. 따라서 본 연구에서는 바인더 역할을 하는 하이드록시프로필 셀룰로스 (hydroxypropyl cellulose)의 첨가량에 변화를 주어 TiO_2 페이스트를 제조하였으며 염료감응 태양전지의 전기 화학적 특성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 졸-겔 방법으로의 TiO_2 합성

TiO_2 졸은 TTIP (titanium tetra-isopropoxide, 99.9%, Sigma aldrich sa)와 증류수를 50℃로 설정한 반응조를 이용하여 300 rpm에서 혼합하였다. 촉매제로서 염산 (HCl, Sigma aldrich Co.)을 사용하였으며 TiO_2 나노분말의 분산을 위하여 TBAOH (tetrabutyl amonium hydroxide, Sigma aldirh)를 첨가하였다.

TiO_2 나노분말의 입자 크기와 결정상을 제어하기 위하여 48시간 후 암모니아수를 첨가하였고, 48시간 교반하여 졸을 형성하였다. 형성된 졸은 120℃의 공기 분위기에서 28시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 아게이트 몰탈 (agate-mortar, 막자사발)로 분쇄하였다.

2.2 광전극 (TiO_2) 페이스트 제조

염료감응 태양전지의 광전극용 페이스트는 졸-겔법으로 합성한 TiO_2 나노분말을 용매로는 증류수, 증점제로는 아세틸 아세톤 (acetylacetone 99.6%, Sigma aldrich Co.)와 바인더로 하이드록시프로필 셀롤로즈 (hydroxypropyl cellulose, Sigma aldrich)를 1.3, 1.5, 1.7, 그리고 2.0%로 첨가량의 변화를 주어 제조하였다. TiO_2 나노분말과 첨가제의 혼합을 위하여 페이스트 믹서 (DPM-300, DAE HWA TECH, Korea)를 이용하였다.

2.3 염료감응 태양전지 제작

염료감응형 태양전지의 광전극 부분은 제조한 TiO_2 페이스트를 닥터블레이드 방법을 이용하여 0.5 cm × 0.5 cm (면적: 0.25 ㎠)로 세척한 투명 전도성 FTO (Fluorine-doped tin oxide, 8 Ω/sq, Pilkington) 기판에 코팅하였고 450℃에서 30분 동안 열처리하였다.

본 실험에서 사용한 염료는 붉은색 계열의 N719 (Ruthenizer 535 bis-TBA, CIS-diisothiocyanato-bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (Ⅱ) bis (tetrabutyl ammonium)이다. 염료는 에탄올 용매에 0.5 mM로 12시간 동안 용해하여 제조하였고, 제조된 광전극을 4시간 동안 침전시켜 염료를 흡착시켰다.

염료감응 태양전지용 상대전극은 백금 촉매 (Pt catalysts sol, Solaronix, Switzerland)을 닥터블레이드 방법으로 FTO 기판에 코팅하였고, 450℃에서 30분 동안 열처리하여 제작하였다. 광전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하였고 전해질을 주입하여 염료감응 태양전지를 제작하였다.

2.4 TiO_2 및 염료감응 태양전지 특성 측정

졸-겔법으로 합성한 TiO_2 나노 분말의 결정구조는 X-선 회절분석기 (high resolution X-ray diffractometer, XRD, X'pert PRO, Panalytical, Netherlands)로 측정하였다. TiO_2 광전극의 표면은 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan)을 통해 분석되었다. 광전극의 염료 흡착 정도를 확인하기 위하여 비표면적 분석 (surface area analyzer, BET, nano porosity-XQ, Miras SI, Korea) 방법을 이용하였다.

염료감응형 태양전지의 전기적 특성은 솔라시뮬레이터 (solar simulator system, Polaronix K201, McScience, Korea)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔 방법으로 합성된 TiO_2 분말의 대한 결정상 분석을 위한 XRD 분석 결과를 그림 3에 나타냈다.

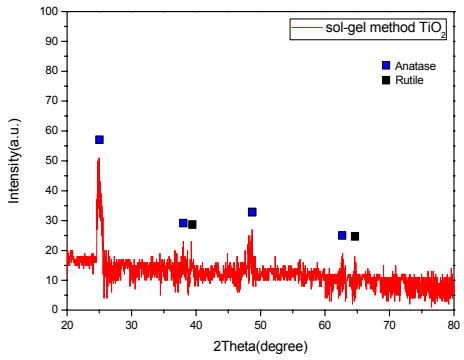

Fig. 1. XRD peak of sol-gel method TiO_2.

합성된 TiO_2 분말은 아나타제 상과 루타일 상의 peak를 확인할 수 있었으며 본 연구에서 제작된 TiO_2 분말은 두 가지 상이 혼재하고 있음을 알 수 있었다. 또한 XRD 결과를 이용하여 TiO_2 분말의 입자 크기를 추정하였다. 평균 미결정 크기는 Scherrer의 방정식 식 (1) [9]을 이용하여 2 Θ= 25.3°에서의 피크를 사용하여 추정하였다.

$$P = k\lambda/(\beta \cdot \cos\Theta) \quad (1)$$

TiO_2 분말의 입자 사이즈는 22.5 nm 결과를 얻을 수 있었다. 이는 광전극 제조 후의 입자 크기인 24 nm와 유사한 결과를 얻었다. HPC 첨가량을 (a) 1.3, (b) 1.5, (c) 1.7 및 (d) 2.0%으로 변화시킨 광전극의 표면 형상을 그림 2에 나타내었다. TiO_2 입자들 간의 바인더 역할을 해주는 HPC의 첨가량이 증가함에 따라 pore의 분포가 점차 커짐을 알 수 있다. Pore의 분포는 염료의 흡착량과 밀접한 관계가 있으며 광전변환 효율에 영향을 미치게 된다 [10].

HPC 함량에 따른 TiO_2 광전극의 비표면적 결과값을 표 1에 나타냈다. HPC 함량 1.7%가 201.96 m^2g^{-1}으로 비표면적 값이 가장 크게 나타났다. Pore의 부피는 바인더 함량에 따라 각각 0.2943, 0.3149, 0.2948 및 0.2962 cm^3g^{-1}의 결과를 얻었으며 pore size는 각각 6.68, 6.72, 5.84 및 6.34 nm의 결과를 얻었다. Pore volume과 pore size는 비표면적이 가장 크게 나온 HPC 함량이 1.7%의 시료가 가장 낮게 나타났다.

본 연구에서 제조된 TiO_2 광전극 박막의 경우 HPC 함유량이 1.7%로 제조된 시료가 다른 시료의 pore volume와 유사한 값을 갖으며 pore size가 작기

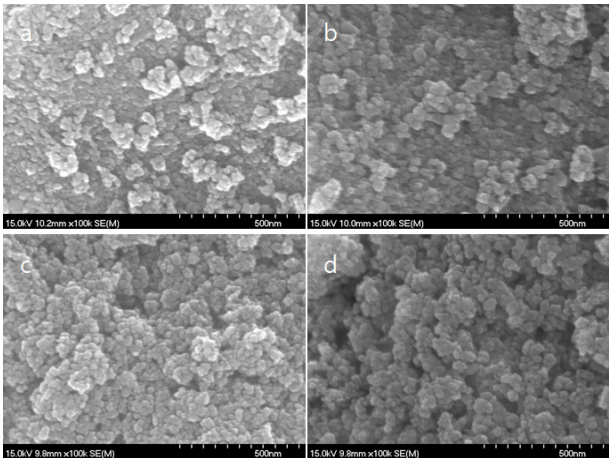

Fig. 2. FE-SEM image of the TiO_2 electrodes with different HPC content (a) HPC 1.3%, (b) HPC 1.5%, (c) HPC 1.7%, and (d) HPC 2.0%.

Table 1. BET data of TiO_2 film with HPC volume.

Sample	Total surface area (BET) (m^2g^{-1})	Total pore volume (cm^3g^{-1})	Pore size (nm)
1.3%	176.07	0.2943	6.68
1.5%	187.45	0.3149	6.72
1.7%	201.96	0.2948	5.84
2.0%	192.32	0.2962	6.34

때문에 일반적으로 광전극의 비표면적은 기공의 부피가 비슷할 경우 기공의 크기가 작으면 커지게 되는 것을 확인할 수 있었다 [11]. HPC 함량이 각각 1.3, 1.5, 1.7 및 2.0%의 비율로 제작되어진 염료감응 태양전지 소자의 전류-전압 곡선을 그림 4에 나타내었다. 광전변환 효율은 HPC 1.7%의 함량으로 제조된 소자 특성이 우수하였다. 바인더가 1.7% 첨가된 시료의 비표면적이 우수함에 따라 염료감응형 태양전지의 염료 흡착량이 많아지며, 염료 흡착량에 따라 전자 이동이 원활하게 되어 효율이 가장 좋은 특성을 나타냈다고 판단된다.

표 2에서는 본 연구에서 제작된 염료감응형 태양전지 소자의 전압-전류 곡선 결과 값을 나타내었다. 바인더 첨가량에 따라 TiO_2의 분말간의 결합과 열처리 후 바인더의 증발에 따라 광전극의 특성이 변하게 되어 진다. 1.7%을 첨가하였을 경우 비표면적 결과와 표면 분석에서 우수한 특성을 나타냈다. 또한 염료감

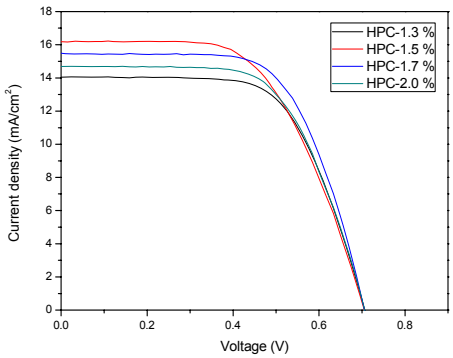

Fig. 3. Photocurrent density-voltage curve of HPC volume 1.3, 1.5, 1.7, and 2.0%.

Table 2. DSSC I-V result of TiO_2 film with HPC volume.

Sample	V_{oc} (V)	J_{sc}(mA/cm^2)	Fill factor(%)	Efficiency (%)
1.3%	0.706	14.03	64.17	6.36
1.5%	0.703	16.18	58.11	6.61
1.7%	0.685	15.49	63.93	6.79
2.0%	0.704	14.68	62.90	6.51

응형 태양전지의 전기적 특성을 측정한 결과 바인더가 1.7%이 첨가된 시료에서 가장 우수한 효율 특성을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 TiO_2의 분말을 제조하였고, 바인더 첨가량에 변화를 주어 광전극 페이스트를 제조하여 염료감응형 태양전지를 제작하였다.

TiO_2 나노분말의 결정상을 측정한 결과 아나타제상과 루타일상이 동시에 존재함을 확인하였다.

광전극의 비표면적을 측정한 결과 바인더를 1.7% 첨가한 소자의 특성이 우수하였고, 표면 형상의 경우 바인더의 양을 첨가할수록 TiO_2 입자가 균일하게 분포함을 확인하였다.

바인더 첨가량에 따라 제작된 염료감응형 태양전지의 효율은 바인더량이 1.7% 첨가된 소자에서 가장 좋은 특성을 확인하였다. 따라서 본 연구 결과 바인더의 첨가량에 따라 비표면적이 변하게 되며 비표면적에 따라 염료감응형 태양전지의 특성이 변화됨을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

[1] Korea Advanced Institute of Science and Technology, *Japan Fukushima Nuclear Disaster: Progress and Impact, and Lessons,* **4**, 18 (2011).
[2] P. Lindemann and D. SC, *The World of Free Energy,* 1 (2001).
[3] K. Park, H. Gu, E. M. Jin, and M. Dhayal, *Electrochemica Acta.,* **55**, 5499 (2010).
[4] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Humpbry-Baker, E. Miller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel, *J. Am. Chem, Soc.,* **115**, 6382 (1993).
[5] A. Shah, P. Torres, R. Tscharner, N. Wyrsch, and H. Keppner, *Science,* **285**, 692 (1999).
[6] M. Gratzel, *Nature,* **421**, 6923 (2003).
[7] M. Durr, A. Yasuda, and G. Nelle, *Appl. Phys. Lett.,* **89**, 061110 (2006).
[8] D. Zhang, T. Yoshida, T. Oekermann, K. Furuta, and H. Minoura, *Adv. Funct. Mater.,* **16**, 1228 (2006).
[9] J. Xu, Q. Xiong, G. J. Liang, X. L. Shen, H. T. Zhou, and W .L. Xu, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.,* **856** (2009).
[10] V. Dhas, S. Muduli, S. A. Rana, B. Hannoyer, R. Banerjee, and S. Ogale, *Solar Energy.,* **85**, 1213 (2011).
[11] D. Wang, B. Yu, F. Zhou, C. Wang, and W. Liu, *Mater. Chem. and Phys.,* **113**, 602 (2009).