

Simple 프로세스로 제조된 TiO₂ 페이스트를 이용한 염료감응 태양전지의 전기화학적 특성

Xing Guan Zhao¹, 박주영¹, 구할본^{1,a}

¹ 전남대학교 전기공학과

Electrochemical Properties of Dye-sensitized Solar Cells Using TiO₂ Paste Prepared by Simple Process

Xing Guan Zhao¹, Ju-Young Park¹, and Hal-Bon Gu^{1,a}

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

(Received September 5, 2014; Revised October 15, 2014; Accepted October 23, 2014)

Abstract: In this work, in order to manufacture the photoelectrode of dye-sensitized solar cells, the different anatase TiO₂ paste was prepared by simple route using hydrothermal method. In comparison with the traditional preparing process, the hydrothermally synthesized TiO₂ gel was used to make paste directly. Thus, the making process was simplified and the solar conversion efficiency was improved. In comparison with 5.34% solar energy efficiency of HP-1 photoelectrode, the 6.23% efficiency of HDP-1 electrode was improved by 16.67%. This is because hydrothermally synthesized TiO₂ gel was used to make paste directly, the dispersibility between TiO₂ particles was improved and get the smoother network, leading to the charge transport ability of the electron generated in dye molecular was improved. Further, HDP-2 photoelectrode delivered the best results with Voc (open circuit voltage), Jsc (short circuit current density) FF (fill factor) and η (solar conversion efficiency) were 0.695 V, 15.81 mA cm⁻², 61.48% and 6.80%, respectively. In comparison with 5.34% of HP-1 photoelectrode, it was improved by 27.34%.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, Hydrothermal method, Simple process

1. 서론

염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 1991년 O'regan과 Grätzel에 의해 7%의 에

너지변환 효율을 발표한 이래 기존의 실리콘 태양전지와 버금가는 높은 에너지로 새로운 태양전지로 급부상하고 있다 [1-4]. 염료감응 태양전지는 광합성 원리를 이용한 것으로 염료가 빛을 받고 방출하는 전자에 의하여 전류를 발생하는 장치이며, 광전극의 산화물 반도체막, 가시광 영역을 흡수하는 염료, 산화/환원 이온을 함유한 전해질 및 상대전극으로 구성된다 [5-7].

태양광의 흡수와 전자의 생성은 산화물반도체가 아

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

년 염료에서 이루어지며, 산화물 반도체는 염료 흡착 능력을 통해 염료분자를 흡수하는 역할과 염료에서 생성된 전자가 전도성기관까지 흐를 수 있도록 전자의 통로 역할을 한다. 따라서 염료감응 태양전지의 광전류는 산화물 반도체에 흡착된 염료의 양에 크게 의존하며, 염료의 흡착량을 증가시키기 위해 전극의 유효 표면적을 넓히는 것이 필요하다. 그러므로 고효율의 염료감응 태양전지를 실현하는데 있어서 산화물 반도체의 입자 크기, 분산성, 결정성 등을 제어하는 것은 매우 중요하다.

본 실험에서는 수열합성법으로 제조한 아나타제 TiO_2 를 이용하여 분산성이 우수한 간소화된 제조 방법을 통하여 염료감응 태양전지의 광전극에 적용하였으며, 광화학적·전기화학적 분석을 통하여 광전변환 효율 향상의 원인을 규명하고 하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 수열합성법에 의한 TiO_2 졸 및 paste 합성

표 1에서 본 실험에 사용한 두 가지의 TiO_2 페이스트 제조 방법을 나타내었다. Process I은 수열합성법으로 TiO_2 페이스트를 제조하는 통상적인 방법이고 [8], process II는 process I과 같은 여러 단계의 과정을 줄이고 TiO_2 분자들 사이의 분산 특성을 향상하여 염료감응 태양전지의 효율을 높이고자 TiO_2 졸에서 바로 페이스트화 하는 방법을 개발하였다. 두 가지 process에서 수열합성하여 TiO_2 졸을 얻는 공정은 동일하다. 우선 출발물질인 TTIP (titanium (IV) isopropoxide, 99%, JUNSEI), 증류수, 암모니아수 (NH_4OH , 98%, aldrich)를 $40^\circ C$ 에서 2시간 동안 교반하였다. 그 다음 혼합액을 $200^\circ C$ 에서 1시간 동안 고온고압 반응기를 사용하여 수열합성을 하였으며, 수열합성이 끝난 후 용액은 pH= 7까지 세척한 후 원심분리하여 샘플을 얻었다 (process 1-4). 일반적으로 다음 공정으로 process I과 같이 $100^\circ C$ 에서 24시간 진공 건조 하여 얻어진 TiO_2 분말을 분쇄하여 볼밀링의 방법으로 염료감응 태양전지용 TiO_2 페이스트를 제조한다. 이때 제조된 TiO_2 페이스트를 HP라고 명명한다. 이러한 process I의 경우 제조 과정이 복잡하고 진공 건조하여 얻어진 TiO_2 분말의 입자들끼리 뭉쳐있다. 그러나 process II의 경우 진공건

조 과정을 없애고, TiO_2 분말화 과정을 생략하여 입자들 간의 응집을 억제하였으며, 이때 제조한 TiO_2 페이스트를 HDP라고 명명하였다.

2.2 염료감응 태양전지 제작

제조된 두 가지 TiO_2 페이스트는 squeeze-plating 방법에 의하여 세척된 투명전도성 FTO (fluorine-doped tin oxide, $8 \Omega cm^2$, Pilkington) 기판에 $0.25 cm^2$ 의 크기로 코팅하여 $450^\circ C$ 에서 30분 동안 열처리하여 TiO_2 박막을 얻었으며, N719 염료용액에 5시간 흡착하여 광전극을 제작하였다. TiO_2 코팅을 1층 할 경우 각각 HP-1, HDP-1로 명명하였으며 process II의 방법으로 2, 3층으로 코팅할 경우 각각 HDP-2, HDP-3으로 명명하였다.

상대전극은 백금 촉매 졸 (Pt catalysts sol, Solaronix, Switzerland)을 광전극 제작 시 사용한 squeeze-plating 방법으로 코팅하여 $450^\circ C$ 에서 30분간 열처리하여 제작하였다.

광전극과 상대전극은 샌드위치 모양으로 조립하였고, 그 사이에 전해질 (Iodine, 99.999%, Aldrich) 용액을 주입하여 염료감응 태양전지 단위 셀을 제작하였다.

2.3 분석 방법

수열합성 방법에 의해 제조된 TiO_2 광전극의 결정상은 X-선 회절분석기 (X-ray diffractometer, XRD, Rigaku, Japan)으로 분석하였으며, 광전극 표면 형상을 확인하기 위하여 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, S4800, Japan)을 측정하였다. 광전극의 투과도는 (UV-Vis spectroscopy, JP/U-3000, Japan)으로 분석하였다.

염료감응 태양전지의 전하수송 능력은 IMPS와 IMVS (Intensity-modulated photocurrent/voltage spectroscopy, Ivium Technologies, Netherlands)로 측정하여 계산하였다 [9].

단위 셀의 내부 저항은 AC 임피던스 (ZAHNER IM6, Germany)를 사용하여 $0.1 \sim 10^5$ Hz의 주파수 영역에서 5 mV의 진폭으로 측정하였으며, 전류-전압 특성은 150 W Xenon 램프와 AM 1.5 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템 (solar simulator system, Polaronix K201, McScience, Korea)로 측정하였다.

Table 1. Flow chart of preparation of TiO₂ paste.

| Step | Process I | Process II |
|---------|--|---|
| Step 1 | Mixing TTIP, DI water and NH ₄ OH at 40°C for 2 h | |
| Step 2 | Hydrothermal process at 200°C for 1 h | |
| Step 3 | TiO ₂ sol | |
| Step 4 | Centrifuge at 10,000 rpm | |
| Step 5 | Vacuum drying at 100°C for 24 h | / |
| Step 6 | TiO ₂ powder | / |
| Step 7 | Grinding | / |
| Step 8 | Crystalline TiO ₂ powder | / |
| Step 9 | Ball milling prepared TiO ₂ powder with DI water, Acetyl acetone and hydropropyl cellulose at 300 rpm for 1 h | Stirring the centrifuged TiO ₂ sol with DI water, Acetyl acetone and hydroxypropyl cellulose |
| Step 10 | TiO ₂ paste | TiO ₂ paste |

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 수열합성법으로 제조한 TiO₂ 분말의 결정구조를 XRD로 분석하였다.

그림 1에서 25.2, 37.9, 48.1, 55.1, 56.6, 62.8, 69.0 및 70.4° 피크는 모두 아나타제 피크이며, 순수한 아나타제 TiO₂ 합성되었음을 확인할 수 있다. 아나타제 TiO₂의 에너지 밴드갭은 3.2 eV로 루타일 TiO₂의 3.0 eV보다 높아서 염료감응 태양전지에 많이 사용되고 있다. 아나타제 TiO₂의 입자 크기는 Scherrer's

equation 식 $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$ 에 의하여 대표피크 (25.2°)

대한 TiO₂ 입자의 크기를 계산하였다. 식 중 D는 입자의 크기를 나타내고, k는 0.9로 형상 계수를 나타내며, λ 는 X-선의 파장을 나타낸다. β 는 반치폭 (FWHM, full width at half maximum)이다. 합성된 TiO₂ 입자는 13.08 nm로 계산되었으며, 이는 염료감응 태양전지 광전극용으로 적절하다. 염료감응 태양전지의 핵심요소 중 염료를 흡착할 수 있는 TiO₂는 입자 크기가 작을수록 비표면적이 증가하여 보다 많은 양의 염료분자를 흡착시킬 수 있고, 염료감응 태양전지의 높은 광전변환효율을 기대할 수 있다.

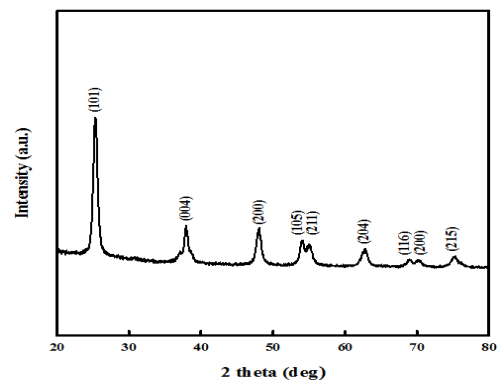


Fig. 1. XRD patterns of prepared TiO₂ using hydrothermal method.

그림 2는 두 가지 페이스트를 사용하여 제조한 TiO₂ 광전극의 FE-SEM 사진이다. 그림 2(a)와 2(b)는 각각 HP와 HDP로 제조된 광전극 박막의 단면이다. 그림 2(a)의 경우 TiO₂ 입자들끼리 많이 응집되어 있는 것을 보아낼 수 있으며, 이는 진공건조 과정에서 수분이 날아감에 따라 TiO₂ 입자들끼리 서로 뭉치는 응집현상이 유발된 것으로 보인다. 그러나 process II의 방법에 따르면 건조 단계와 불필 과정 없이 TiO₂ 졸

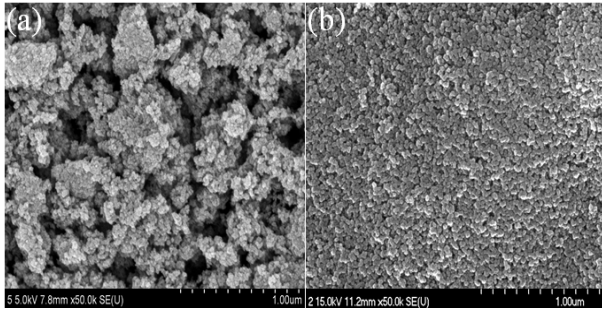


Fig. 2. FE-SEM image of TiO₂ surface morphology prepared by (a) HP and (b) HDP TiO₂ paste.

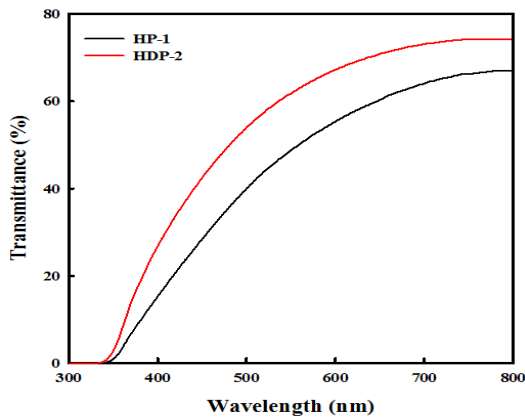


Fig. 3. Transmittance of TiO₂ photoelectrode prepared by (a) HP and (b) HDP TiO₂ paste.

을 사용하여 직접 페이스트를 제조함으로써 물 분자에 의해 TiO₂ 입자들 간의 응집을 줄여 균일하고 우수한 분산 특성을 갖는 TiO₂ 광전극을 제조할 수 있었다. 또한, 분산 특성이 우수하여 TiO₂ 광전극의 투과도도 우수할 것으로 판단된다.

그림 3은 그림 2 샘플의 투과도를 측정한 결과이다. TiO₂ 층을 1층으로 코팅할 경우 두 개의 전극 두께는 모두 6.4 μm로 동일하나 투과도를 보면 HDP-1가 HP-1에 비해 투과율이 높음을 알 수 있었다. 이는 염료감응 태양전지의 광전환변환 효율의 증가를 가져올 것으로 생각된다.

그림 4는 HP-1과 HDP-1의 인가전압에 따른 염료감응 태양전지의 전하수송 능력을 나타내었다. 그림 4(a)는 전자전달시간 (τ_t), 4(b)는 전자재결합시간 (τ_r), 4(c)는 전자확산계수 (D_n) 및 4(d)는 전자확산거리 (L_n)이다. 이는 식 (1~4)을 통하여 각각 구할 수 있

다. 전자전달시간은 광 에너지에 의해 염료분자에서 여기된 전자가 TiO₂ 박막을 통과하여 투명전도성 기판에 도달하는 시간이다.

$$\tau_t = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (1)$$

$$\tau_r = \frac{1}{2\pi f_{\min}} \quad (2)$$

$$D_n = \frac{d^2}{(2.35\tau_t)} \quad (3)$$

$$L_n = (D_n\tau_r)^{1/2} \quad (4)$$

$$\mu_{cc} = 1 - (\tau_t/\tau_r) \quad (5)$$

그림 4(a)에 의하면 HDP-1의 전자전달시간이 HP-1에 비해 모두 빠르며, 1 V를 기준으로 HDP-1의 전자전달시간은 1.85×10^{-3} s로 HP-1의 2.15×10^{-3} s보다 빠름을 알 수 있다. 이러한 전자전달시간의 차이는 TiO₂ 전극의 입자 균일성과 분산 특성과 관계가 있다.

IMVS 결과에서 최저점 주파수를 이용하여 식 (2)를 통하여 τ_r 을 계산한 결과를 그림 4(b)에 나타내었다. 전자재결합시간은 TiO₂ 광전극 표면에 흡착되어 있는 염료분자가 여기되어 발생한 전자가 염료의 기저상태 또는 전해질의 산화/환원 준위로의 이동을 설명할 수 있다. 재결합시간이 길수록 정방향으로의 전자 이동이 용이하여 전류밀도가 높아지며, 반대로 재결합시간이 짧으면 전자는 FTO 전도층에 도달하지 못하고 전류의 흐름에 기여를 못하게 된다. HP-1의 τ_r 는 4.01×10^{-2} s로 HDP-1의 4.38×10^{-2} s보다 다소 빠름을 알 수 있다. HDP-1의 빠른 전자전달시간과 늦은 전자재결합시간은 높은 전하수집 효율을 가져오며, 이는 광전류의 향상에 기여를 한다. 그림 4(c)에 나타난 전자확산계수는 여기된 전자가 단위시간 당 확산 면적을 나타내는 지표로 전자전달시간과 밀접한 관계를 가지며, 전자확산거리에 영향을 준다. 식 (3)에서 d는 TiO₂ 박막의 두께이고, τ_t 는 앞서 구한 전자전달시간이다. 앞서 언급한 전자전달시간과 전자재결합시간 결과와 마찬가지로 HDP-1 전극의 전자확산계수가 $9.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 로 HP-1의 $8.10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 에 비하여 크게 나타났다. 또한, 전자확산거리와 전자재결합시간을 이용하여 전자확산거리를 구한 결과, HP-1의 경우 18.02 μm 나타났으며, HDP-1의 경우 20.35 μm로 나타났다. 전자확산거리는 염료분자에서

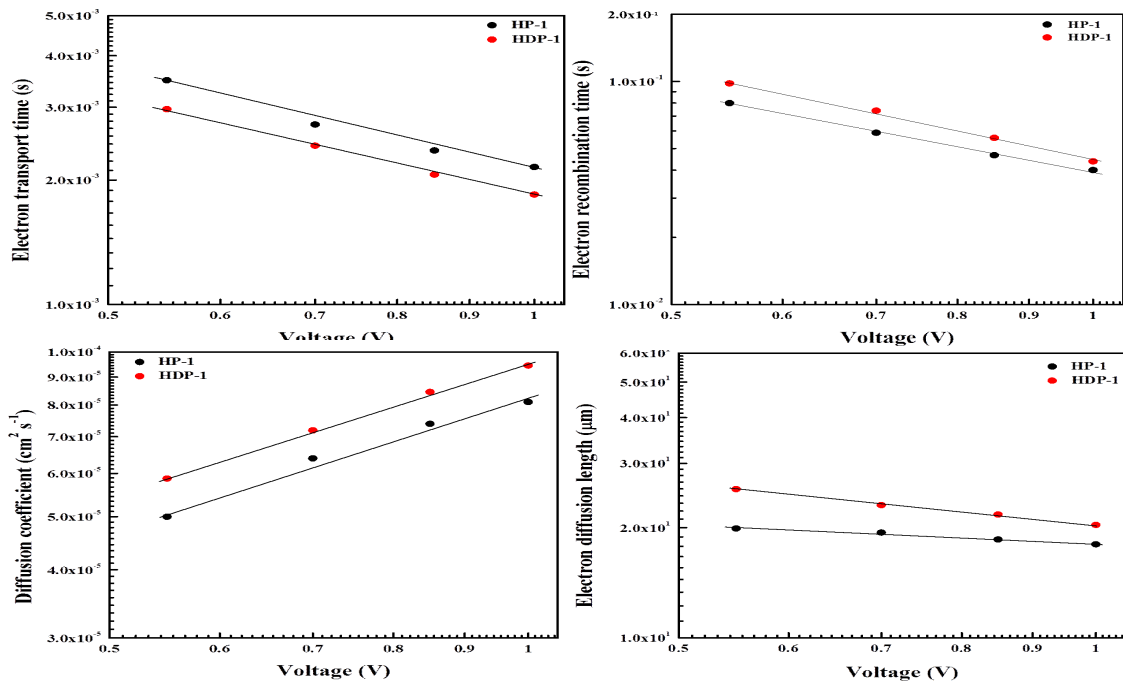


Fig. 4. Charge capabilities of DSSCs measured at different voltages with (a) HP and (b) HDP TiO_2 paste.

전자가 여기되어 TiO_2 광전극에서 나아가는 거리이며, 반드시 TiO_2 층 두께보다 커야한다. Wang 등은 선행 연구에서 충분한 전하의 수집을 이루려면 전자 확산거리가 TiO_2 박막 두께의 3배보다 커야 된다고 발표하였다 [10]. HDP-1의 경우 TiO_2 전극 두께 6.4 μm 보다 3배 이상 더 크므로, 이는 전하수집효율에 큰 영향을 미칠 것이다. 식 (5)에 의해 전하수집효율을 계산하였으며, HDP-1의 전하수집효율은 95.79%로 나타났으며, HP-1의 경우 94.63%로 다소 낮게 나타났다. 이러한 차이는 단락전류밀도에 직접적인 영향을 미치게 되며, 광전변환효율로 연결된다.

즉, HDP-1 전극은 진공 건조단계 없이, TiO_2 졸에서 직접 페이스트를 만들어 TiO_2 입자들 간의 분산 특성이 우수하여, TiO_2 입자 사이의 원활한 네트워크로 전하의 이동이 빨라졌으며, 이는 위의 전하수송능력을 통하여 설명하였다.

그림 5는 HP-1과 HDP-1 전극을 사용하여 제작된 염료감응 태양전지 단위 셀의 광전압-전류 곡선을 나타내며, 표 2는 대응하는 수치를 나타내었다. HP-1을 사용할 경우 V_{oc} (open circuit voltage), J_{sc} (short circuit current density), FF (fill factor), and η (solar

Table 2. JV datas of DSSCs.

| Parameter | V_{oc} | J_{sc} | FF | η |
|-----------|----------|-----------------------------|-------|--------|
| Sample | (V) | (mA/cm^2) | (%) | (%) |
| HP-1 | 0.701 | 11.50 | 65.62 | 5.34 |
| HDP-1 | 0.694 | 14.74 | 61.81 | 6.23 |

conversion efficiency)은 각각 0.70 V, 11.50 mA/cm^2 , 65.62% 및 5.34%로 나타났고 HDP-1을 사용할 경우 각각 0.694 V, 14.74 mA/cm^2 , 61.81% 및 6.23%로 나타났다. 이러한 광전변환효율의 차이는 광전류 밀도의 차이에서 생기며, 앞서 분석한 바와 같이 HDP-1의 경우 HP-1에 비해 더욱 균일하고 분산이 잘 되어있으며 TiO_2 입자들 간의 원활한 네트워크로 인해 전자의 수송이 용이하기 때문이다.

또한, HDP 페이스트의 높은 투과도와 TiO_2 입자 간의 원활한 네트워크를 기반으로 TiO_2 광전극의 두께를 조절하였다. TiO_2 두께를 조절하기 위하여 각각 1, 2 및 3층으로 광전극을 제조하였다.

그림 6은 HDP 페이스트를 사용하여 제조한 TiO_2

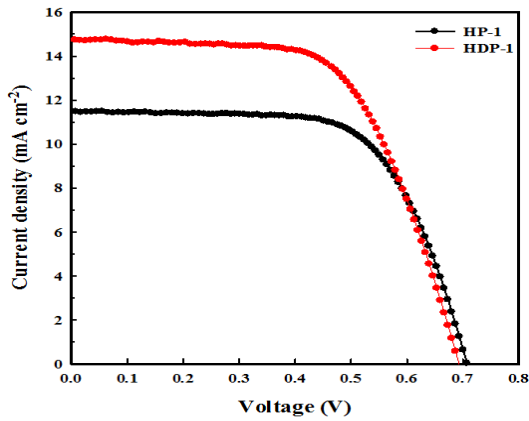


Fig. 5. Photocurrent density-voltages of DSSCs with HP-1 and HDP-1 electrode.

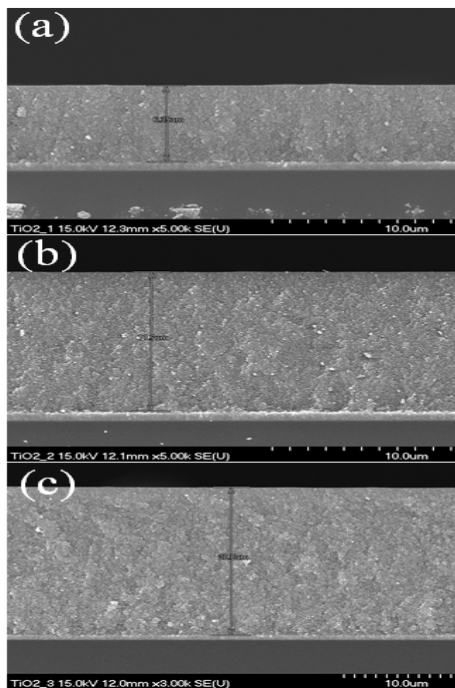


Fig. 6. FE-SEM cross-sectional image of TiO₂ electrode prepared by (a) HDP-1, (b) HDP-2 and (c) HDP-3.

전극의 두께를 각각 나타내었다. 1, 2 및 3층으로 코팅할 경우 TiO₂ 전극의 두께는 각각 6.4, 11.7 및 20.1 μm로 나타났다. 세 가지 광전극 모두 일정한 두께로 코팅이 되었으며, 제조된 광전극을 사용하여 광전류-전압 특성을 분석하였다.

그림 7은 위의 세 가지 광전극을 사용하여 제작된

Table 3. J-V data of DSSCs prepared using HDP-1, HDP-2 and HDP-3 electrode.

| Parameter | V _{oc} (V) | J _{sc} (mA/cm ²) | FF (%) | η (%) |
|-----------|------------------------|--|-----------|----------|
| Sample | | | | |
| HDP-1 | 0.694 | 14.74 | 61.81 | 6.23 |
| HDP-2 | 0.695 | 15.81 | 61.48 | 6.80 |
| HDP-3 | 0.713 | 14.24 | 63.94 | 6.48 |

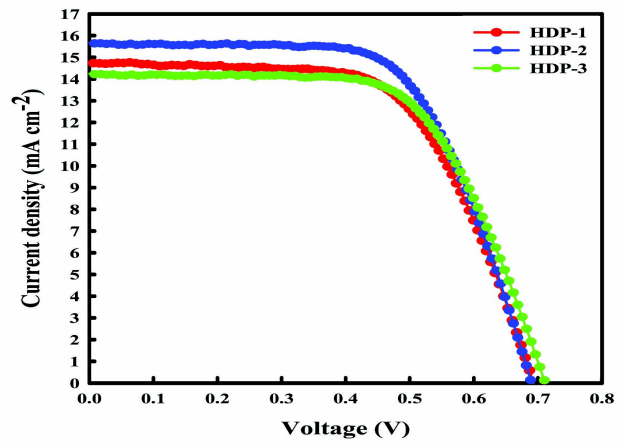


Fig 7. Photocurrent density-voltages of DSSCs with HDP-1, HDP-2 and HDP-3 electrode.

염료감응 태양전지의 광전류-전압 곡선을 나타낸다. HDP-2일 경우 V_{oc}, J_{sc}, FF 및 η는 각각 0.695 V, 15.81 mA cm⁻², 61.48% 및 6.80%로 가장 높았으며, HDP-3의 경우 광전변환효율이 6.48%로 다소 감소함을 볼 수 있다. 이는 TiO₂ 광전극이 20.8 μm로 너무 두꺼워서 염료분자에서 생성된 전자들이 FTO 기판에 도달하기가 어렵기 때문이다. 광전극의 두께가 너무 클 경우, 전자전달시간이 길고, 전하수집효율에 영향을 주어 결과적으로 광전류밀도를 감소시킨다. 따라서 HDP 페이스트를 이용하여 광전극을 제조할 경우 HDP-2 전극에서 가장 높은 광전변환효율 6.80%에 도달하였으며, 이는 HP-1 전극 5.34%에 비해 27.34% 증가하였다.

4. 결론

본 실험에서는 수열합성법을 통하여 순수한 아나타제 TiO₂ 합성으로부터 TiO₂ 페이스트 제조하기까지의 공정을 간소화하였다. Process 1 제조공정에 비해

수열합성한 TiO₂ 졸을 직접 페이스트화하여 진공건조 단계 없이 공정을 간소화하였으며, 이를 염료감응 태양전지 광전극에 적용한 결과, 광전변환효율을 향상시켰다. HP-1 전극 효율 5.34%에 비해 HDP-1 전극의 경우 6.23%로 16.67% 향상되었다. 이는 TiO₂ 졸을 직접 페이스트화 시킴으로써 TiO₂ 입자 간의 분산 특성을 향상시키고 원활한 네트워크로 인해 염료분자에서 생성된 전자들의 전하수송능력이 향상되었기 때문이다. 또한, HDP-2 전극의 경우 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 η 은 각각 0.695 V, 15.81 mAcm⁻², 61.48% 및 6.80%로 가장 높았으며 HP-1 전극 5.34%에 비해 27.34% 향상되었다.

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] K. H. Park, E. M. Jin, H. B. Gu, S. E. Shim, and C. K. Hong, *Mater. Lett.*, **63**, 2208 (2009).
- [3] M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2011).
- [4] E. M. Jin, K. H. Park, J. J. Yun, C. K. Hong, M. J. Hwang, B. K. Park, K. W. Kim, and H. B. Gu, *Surface Rev. Lett.*, **17**, 15 (2010).
- [5] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [6] X. G. Zhao, E. M. Jin, and H. B. Gu, *Appl. Surf. Sci.*, **287**, 8 (2013).
- [7] X. G. Zhao, J. Y. Park, and H. B. Gu, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, H517 (2014).
- [8] B. H. Na, X. G. Zhao, and H. B. Gu, *J. KIEEME*, **27**, 33 (2014).
- [9] N. G. Park, J. Van de Lademaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8989 (2000).
- [10] H. X. Wang, M. N. Liu, C. Yan, and J. Bell, *Beilstein, Journal of Nanotechnology*, **3**, 378 (2012).