

로다민 기반 염료감응형 태양전지의 제조 및 특성 분석

최강훈, 정혜인, 안병관^a

가톨릭대학교 화학과

Fabrication and Characterization of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Rhodamine Dyes

Kang-Hoon Choi, Hye-In Jung, and Byeong-Kwan An^a

Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Korea

(Received October 19, 2015; Revised October 23, 2015; Accepted October 24, 2015)

Abstract: Rhodamine B (RhB) was utilized as a dye sensitizer for dye-sensitized solar cells (DSSCs) and its photovoltaic property was examined under the illumination of AM 1.5 G, 100 mWcm⁻². DSSCs based on RhB exhibited typical photovoltaic properties with an open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.34 V, a short-circuit current (J_{sc}) of 1.55 mA·cm⁻², a fill factor (FF) of 50%, and a conversion efficiency (PCE) of 0.26%. In order to further improve the photovoltaic properties of RhB-based DSSCs, the effect of (i) incorporating a strong electron-donating NCS unit into the RhB molecular backbone, (ii) combining a bis-negatively charged zinc complex anion (Zn-dmit₂, dmit= di-mercapto-dithiol-thione) with the amine cation of RhB, (iii) co-adsorbing RhB dyes with chenodeoxycholic acid (CDCA) molecules onto porous TiO₂ electrodes, was investigated and discussed.

Keywords: Rhodamine B, Rhodamine B isothiocyanate, DSSCs (Dye-sensitized solar cells), TiO₂ (Titanium dioxides)

1. 서 론

실리콘 기반 태양전지의 문제점을 효과적으로 해결할 수 있을 것으로 기대되는 염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 최근까지도 많은 관심을 받고 있으며, 태양전지의 광전 변환 효율 (power conversion efficiency, PCE)을 증가시키는 노력들이 다양한 방면에서 지속되고 있다 [1-3]. 특히, 광전 변환 효율이 우수한 새로운 염료를 개발하려는 연구들은 더욱 더 많은 주목을 받고 있다.

일반적으로 염료감응형 태양전지용 염료가 우수한 광전 변환 효율을 가지기 위해서는 분자 내에 가시광선-적외선 빛 영역을 폭넓고 강하게 흡수할 수 있는 광흡수 핵심 단위를 가져야 하는 동시에, 이산화티타늄 전극 표면에 강력하게 흡착할 수 있는 연결 작용기도 함께 포함되어야 한다 [3]. 지금까지 이러한 조건을 만족하는 많은 염료 분자들이 공액 유기분자 시스템에서 개발되어 왔다.

로다민 (rhodamine) 염료는 플루오론 (fluorone) 단위의 화학적 구조를 포함하고 있는 공액 유기분자로서 가시광선 영역에서 아주 높은 몰흡광계수 (molar extinction coefficient (ϵ))를 가지면서, 분자 내에 카르복실산기를 용이하게 가질 수 있는 골격 구조를 가지고 있다 [4]. 또한 로다민 분자와 유도체들은 상업적인 합성 용이성도 매우 우수하다 [4].

a. Corresponding author; bk.an@catholic.ac.kr

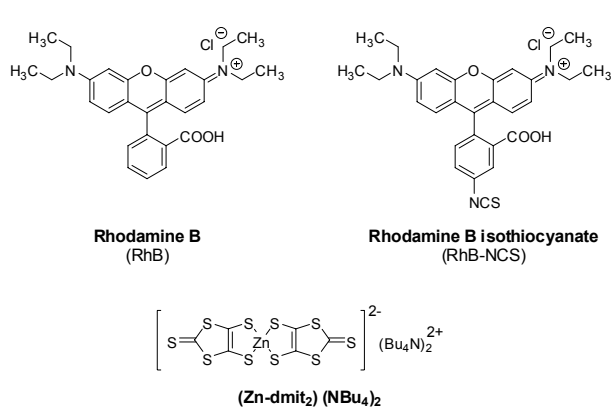


Fig. 1. Chemical structure of Rhodamine B (RhB), Rhodamine B isothiocyanate (RhB-NCS) and (Zn-dmit₂)(NBu₄)₂.

이러한 로다민 분자의 구조적인 특징과 합성 용이성은 염료감응형 태양전지 염료로서의 실제 활용 가능성을 충분히 만족할 것으로 기대된다. 하지만 아직까지 로다민 염료들을 염료감응형 태양전지의 염료로 직접 활용하는 연구들은 보고되지 않았다.

본 연구에서는 이러한 로다민 분자의 염료감응형 태양전지 염료로서의 실제 응용 가능성을 타진하기 위해 로다민 B (Rhodamine B, [9-(2-ethoxycarbonylphenyl)-6-(ethylamino)-2,7-dimethylxanthen-3-ylidene]-ethylazanium) 염료 (그림 1)를 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하고, 이들 태양전지 소자의 태양전지 특성을 자세히 살펴보았다. 또한, 로다민 B 기반 태양전지의 광전 변환 효율을 증가시키기 위해 (1) 강력한 전자-주개 (electron-donor)기를 도입한 치환체 효과, (2) 양이온 특성을 감쇄시키는 음이온 리간드 교환 효과, (3) 소수성 분자를 이용한 염료 가리움 효과에 대한 연구도 함께 진행되었다.

2. 실험 방법

2.1 재료 및 측정 장비

구입한 로다민 B, 로다민 B 이소시아네이트 및 chenodeoxycholic acid (CDCA)는 특별한 정제 없이 바로 사용하였다. 로다민 B의 아민 양이온 특성을 감쇄시키기 위해 사용한 음이온 리간드인 Bis (tetra-butyl ammonium)bis(2-thione-1,3-dithiol-4,

5-dimercapto)zinc ((NBu₄)₂(Zn-dmit₂))는 보고된 문헌에 따라 합성하였다 [5]. 흡착 반응과 태양전지 소자 제작에 사용된 상용 이산화티타늄 필름 (Dyesol Pty. Ltd.) 전극은 <20 nm와 250~400 nm의 서로 다른 나노 입자 크기로 이루어져 있으며 도포된 이산화티타늄 층의 두께는 13 nm이고, 전극에 사용된 이산화티타늄 나노 입자의 공극률 (porosity)은 50~60%이며, 총 표면적은 70~80 m²/g이다.

로다민 염료/이산화티타늄의 흡착에 관련된 광학적 특성은 자외선/가시광선 흡광 스펙트럼을 통하여 평가하였다. 로다민 염료가 흡착된 이산화티타늄 전극의 흡수 스펙트럼은 반사모드로 측정하였다. 사용한 자외선/가시광선 흡광도계는 Lambda1050 (Perkin Elmer) spectrophotometer이다. 태양전지 특성 평가에 사용된 전류-전압 측정은 Keithley 4200을 사용하였고, AM1.5 G (100 mW/cm²) 광원은 Oriel SOL3A class AAA solar simulator를 사용하였다. 특성평가 시 사용된 광원의 세기는 단결정 실리콘 태양전지 표준 셀 (미국재생에너지연구소에서 검증)을 이용하여 검증하였다.

2.2 로다민 염료와 이산화티타늄 전극 흡착 실험

로다민 염료와 이산화티타늄 흡착 실험을 위해서 아세토니트릴 (acetonitrile) 용매를 이용하여 1 × 10⁻⁴ M의 로다민 염료 용액을 제조하였다. 흡착 실험에 사용된 이산화티타늄 전극 (유효면적: 0.88 cm²)은 흡착 실험 전에 TiCl₄ 수용액 (2 M)에 70°C에서 30분간 담근 뒤 증류수로 세척하였다. 그리고 세척된 이산화티타늄 전극은 450°C에서 30분간 가열하였고, 다시 80°C까지 온도를 낮춘 후, 로다민 염료 용액에 24시간 동안 넣어 두고 염료를 흡착시켰다. 로다민 염료가 흡착된 이산화티타늄 필름은 아세토니트릴 용매로 다시 세척하여 건조시켰다.

2.3 아연화합물과 로다민 B 결합 반응 실험

로다민 B가 흡착된 이산화티타늄 전극을 충분히 건조한 후, (NBu₄)₂(Zn-dmit₂) 분자가 1.0 × 10⁻⁴ M 농도 있는 아세토니트릴 용액에 24시간 넣어 두어 결합 반응을 진행하였다. Zn-dmit₂가 결합된 이산화티타늄 전극은 아세토니트릴 용매로 다시 세척하여 건조시켰다.

2.4 로다민 B와 CDCA 공흡착 실험

로다민 염료와 이산화티타늄 전극 흡착 실험과 동일한 방법으로 이산화티타늄 전극을 준비하고 로다민 B와 CDCA가 1:1 몰 비율로 혼합되어 녹아있는 3.0×10^{-4} M 아세토니트릴 용액에 24시간 넣어 두어 공흡착 실험을 진행하였다. 두 분자가 공흡착된 이산화티타늄 전극은 아세토니트릴 용매로 다시 세척하여 건조시켰다.

2.5 염료감응형 태양전지 제조

태양전지 소자용 로다민 염료 흡착 이산화티타늄 전극은 상기한 흡착 실험과 동일한 방법으로 준비하였다. 하지만 여기에 사용된 이산화티타늄 전극의 유효 평균 면적은 약 0.21 cm^2 이고, 면적은 ImageJ 프로그램을 사용하여 측정하였다. 흡착에 사용된 로다민 용액의 농도는 3×10^{-4} M이었다.

로다민 염료가 흡착된 이산화티타늄 전극은 백금이 도포된 FTO 반대 전극과 열경화성 설린 (sulryn) 수지를 이용하여 접합하였고, 백금 FTO 전극에 미리 구멍을 뚫은 주입구를 통하여 요오드 전해질 용액을 감압 방법으로 주입하였다. 사용된 요오드 전해질 용액은 1-3-dimethylimidazolium iodide (0.6 M), LiI (0.05 M) 및 I_2 (0.03 M)을 아세토니트릴/ 발레로니트릴 (valeronitrile) 혼합용매(85/15 부피비)에 녹여 제조하였다. 태양전지 성능의 재현성과 일관성을 위해 각 샘플당 태양전지는 3개씩 제조하였다. 준비된 태양전지의 가장자리는 직렬 저항 (series resistance)을 낮추기 위해 인듐 납땀을 하였다. 제조된 태양전지는 특성 평가시 광원의 광산란 침투 효과를 막기 위해 마스크를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

로다민 염료의 염료감응형 태양전지 염료로서의 실제 응용 가능성을 타진하기 위해 선정한 로다민 B (RhB) 분자는 아세토니트릴 용액 (2×10^{-5} M)에서 556 nm의 최대 흡수 파장과 $52,655 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 의 몰 흡광계수 (ϵ)를 가진다 (그림 2). 이를 통해 로다민 B 염료가 가시광선 영역에서 우수한 광 수확 (light harvesting) 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

RhB 분자는 구조적으로 아민 단위에 양이온이 포함

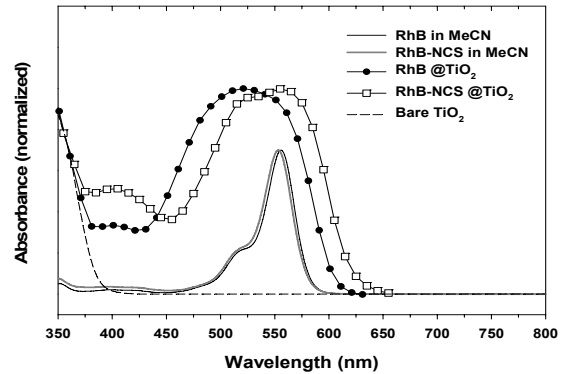


Fig. 2. UV/vis absorption spectra of dye solutions and dye-adsorbed TiO_2 substrates.

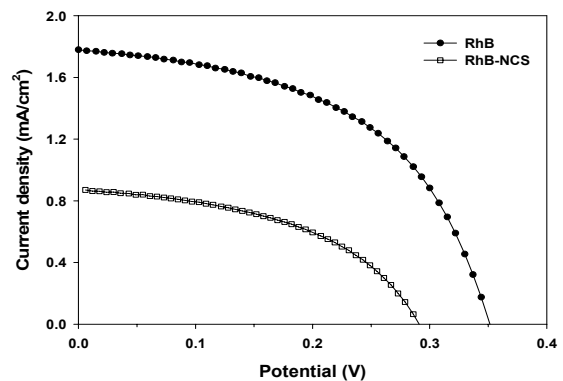


Fig. 3. IV curves of RhB and RHB-NCS-based DSSCs under the illumination of AM 1.5 G, 100 mW cm^{-2} .

되어 있는데, 이 양이온 단위는 강력한 전자-받개 단위로 작동되어 들뜬 상태에서의 전자가 이산화티타늄 전극으로 이동하는 것을 방해하거나 이산화티타늄으로 이동된 전자가 다시 산화된 염료 분자로 이동하는 문제점 (back transfer)을 가질 수 있다 [2,3]. 일반적으로 염료 분자에 전자-주개능이 우수한 단위를 도입하게 되면 이러한 문제점을 해결할 수 있는 것으로 보고되고 있다 [2,3]. 이를 위해서 본 연구에서도 로다민 B 분자 골격에 강력한 전자 주개 단위인 이소시아네이트 ($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$)가 도입된 로다민 B 이소시아네이트 (RhB-NCS)를 선정하였고, RhB와의 광학적 특성을 비교하였다. RhB-NCS는 RhB 분자와 거의 동일한 용액상의 광 흡수 특성을 가졌다 (최대 흡수 파장: 553 nm, 몰흡광계수 (ϵ): $67,515 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

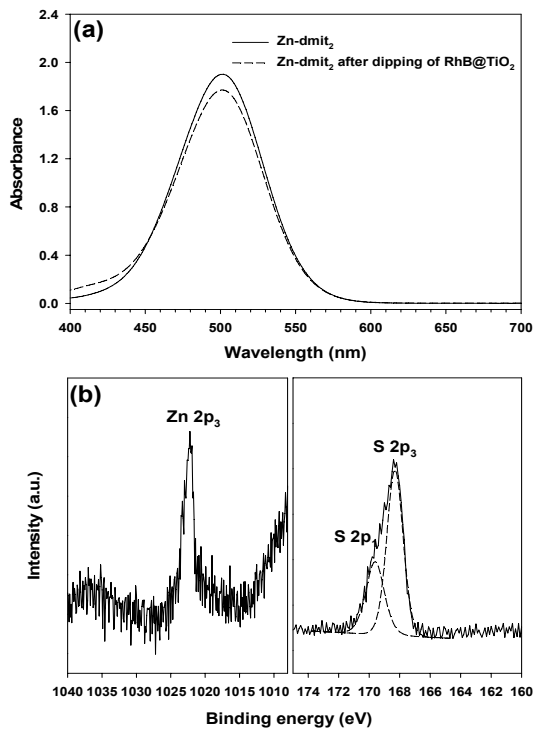


Fig. 4. (a) UV/vis absorption spectra of Zn-dmit₂ solution before and after the addition of RhB-adsorbed TiO₂ substrate, (b) XPS spectra of Zn 2P_x and S 2P_x of Zn-dmit₂/RhB-adsorbed TiO₂ substrates.

태양전지 소자를 제작하기 위해 RhB와 RhB-NCS 분자를 이산화티타늄 전극 표면에 흡착시키는 반응을 진행하였다. 준비된 로다민 아세토니트릴 용액 (3.0×10^{-4})에 흰색의 이산화티타늄 전극을 24시간 동안 담고 난 후, 흰색의 이산화티타늄 전극이 핑크색으로 변화된 것을 확인하였다. 이는 아세토니트릴 용액 속에 녹아있는 로다민 분자의 카복실산기 (-COOH)가 이산화티타늄의 표면 (Ti⁴⁺)에 화학적 반응을 통해 흡착되었음을 의미한다. 염료가 흡착된 이산화티타늄 전극의 광 흡수 스펙트럼은 그림 1에 나타내었다.

흥미로운 것은 RhB와 RhB-NCS 분자가 이산화티타늄 전극 표면에 흡착될 때 가시광선의 광 수확 특성은 용액 상태보다 더욱 향상 되는 것을 확인하였다. 다공성 이산화티타늄 전극 표면에 흡착된 염료의 양은 염료 용액의 최대 흡수파장의 흡광도 감소와 Beer 법칙을 이용하여 측정하였다 [6]. 측정된 RhB 및 RhB-NCS 분자의 흡착량은 각각 2.15×10^{-7} mol/cm² 및 1.69×10^{-7}

mol/cm²으로 나타났다. RhB-NCS 분자의 흡착된 양이 RhB에 비해 적은 이유 (약 21% 감소)는 NCS 단위에 의해 증대된 부피 때문인 것으로 생각된다.

이산화티타늄 전극에 흡착된 로다민 염료의 태양전지 특성을 살펴보기 위해 요오드 계열의 전해질을 이용하여 태양전지를 제조하였고, AM1.5 광원을 이용하여 그 특성을 평가하였다. 제작된 RhB 및 RhB-NCS 태양전지 소자는 모두 기본적인 태양전지 특성을 나타내었다 (그림 3 및 표1).

RhB 소자의 개방전압 (open-circuit voltage (V_{oc})), 단락전류 (short-circuit current density (J_{sc})) 및 fill factor (FF)는 RhB-NCS 소자 보다 모두 높게 나타났으며, 이로 인해 소자의 전환효율 (conversion efficiency)도 RhB 소자 ($PCE = 0.26\%$)가 RhB-NCS 소자 ($PCE = 0.11\%$)에 비해 약 두 배 이상 높은 값을 가졌다. 이는 이산화티타늄 전극에 흡착된 염료의 양이 증가할수록 단락전류와 전환효율이 증가하게 되는 일반적인 사실과 밀접한 관계가 있다 [7]. 이를 통해 RhB에 도입된 강력한 전자-주개 단위인 -NCS 단위가 산화된 RhB 염료 분자를 안정화시켜 태양전지 특성을 향상시키는데 기여하지 못한 것으로 알 수 있었다.

상기한 바와 같이, RhB 분자에 포함되어 있는 아민 양이온 단위는 back transfer와 같은 문제점을 발생시켜 태양전지 특성에 나쁜 영향을 미치게 된다. RhB 분자의 이러한 아민 양이온 문제점을 해결하기 위해 전자가 풍부한 음이온 리간드를 RhB 분자의 아민 양이온과 결합시켜 양이온의 세기를 감소시키는 방법을 시도하였다. 이를 위해 전자가 풍부한 공액 리간드 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate (dmit)가 포함된 아연 (Zn) 화합물 (NBu₄)₂(Zn-dmit₂)을 합성하여 이산화티타늄 전극에 흡착된 RhB 분자에 결합시키는 반응을 진행하였다. 아연 (Zn) 화합물에서의 (Zn-dmit₂)²⁻ 리간드는 아민 양이온과 강력한 결합 반응을 하는 것으로 널리 알려져 있다 [8,9]. 결합 반응 (complexation reaction)은 (NBu₄)₂(Zn-dmit₂) 용액에 RhB가 흡착된 이산화티타늄 전극을 담궈서 리간드 교환이 효과적으로 일어나는 방식으로 진행되었다. 리간드 교환 반응은 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 통해 확인하였다. 그림 4(a)에 나타난 것처럼 (NBu₄)₂(Zn-dmit₂) 분자는 아세토니트릴 용액 (1.0×10^{-4} M)에서 500 nm의 최대 흡수 파장을 가지고, 24시간의 흡착 반응을 통해 이 흡광도가 1.90에서 1.77로 감소하는 것을 확인하였다.

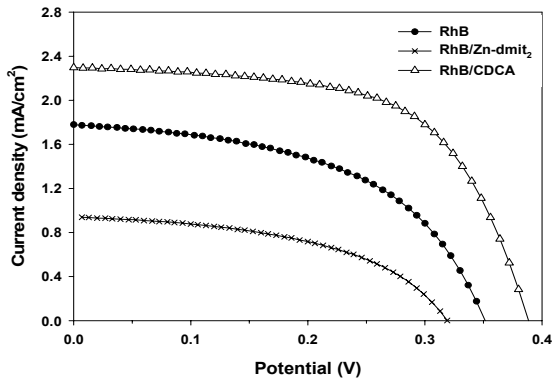


Fig. 5. IV curves of RhB, RhB/Zn-dmit₂ and RhB/CDCA-based DSSCs under the illumination of AM 1.5G, 100 mW cm⁻².

농도와 흡광도의 Beer 법칙을 이용하여 RhB 분자당 0.14개의 (Zn-dmit₂)²⁻ 리간드가 흡착된 것을 확인할 수 있었다. 특히 광전자분광기 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 측정을 통해서도 이산화티타늄 표면에 Zn-dmit₂ 리간드의 구성요소인 아연 (1022.37 eV (Zn 2p₃))과 황 (168.31 eV 및 169.61 eV (S 2p₃ 및 S 2p₁)) 원자의 존재를 직접적으로 확인할 수 있었다 (그림 4(b)).

이들 Zn-dmit₂ 리간드가 흡착된 RhB 이산화티타늄 전극을 활용하여 태양전지 소자를 제조하였고, 소자의 태양전지 특성도 함께 평가하였다. 얻어진 소자의 개방전압, 단락전류, FF가 Zn-dmit₂ 리간드가 흡착되지 않은 RhB 태양전지 소자에 비해 모두 낮게 나타났고, 결국 광전환 효율도 50% 이상 낮게 나타난 결과를 보였다 (그림 5 및 표 1). 이는 도입된 큰 분자 Zn-dmit₂ 리간드가 아민 양이온의 세기를 감소시켜 산화된 RhB 분자를 안정화 시키는 효과보다, 오히려 전해질 속 (I⁻ 이온)의 전자가 산화된 염료 분자를 환원시키는 반응을 방해하는데 더 큰 영향을 미친 것으로 사료된다.

마지막으로 다공성 이산화티타늄 전극에 RhB 염료 분자를 chenodeoxycholic acid (CDCA) 분자와 공흡착시켜 RhB 태양전지 소자의 광전효율을 증가시키는 연구를 시도하였다. CDCA는 매우 높은 친유성기 분자 골격을 가지면서 카르복실기를 함께 포함하고 있어 이산화티타늄 전극에 흡착이 잘 되며 염료 분자와 공흡착을 하게 될 때 염료 분자들 간의 집합체 형성 또는 분자 간 상호작용을 효과적으로 막을 수 있는 기능을 하는 것으로 알려져 있다 [10]. 이러한 CDCA도

Table 1. Characteristic properties of RhB-based DSSC devices under the illumination of AM 1.5 G, 100 mWcm⁻²

Devices ^a	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
RhB	0.34	1.55	49.9	0.26
RhB-NCS	0.29	0.82	44.5	0.11
RhB-Zn-dmit	0.31	0.99	43.4	0.13
RhB-CDCA	0.38	2.10	57.6	0.46

^aThe cell data for each dyes were averaged using three devices for consistency. The active areas of the devices were ca. 0.21 cm².

입은 결과적으로 이산화티타늄 전극으로 전자 주입을 향상시켜 단락전류를 증가시키게 되고, 염료 분자들로의 전하 재결합을 막아 개방전압도 증가시킬 수 있다. 본 연구에서도 RhB과 CDCA를 1:1 비율로 혼합한 용액 (3.0 × 10⁻⁴ M)을 이용하여 이산화티타늄 전극에 공흡착시켰다. 그리고 흡착시킨 이산화티타늄 전극과 요오드 전해질을 이용하여 태양전지 소자를 제조하였다. 제조된 소자는 AM1.5 광원 하에서 그 특성을 평가하였다 (그림 5 및 표1).

그림 5에 나타난 바와 같이, CDCA가 공흡착된 RhB 태양전지 소자 (RhB-CDCA)는 RhB 염료만 흡착된 태양전지 소자 (RhB)에 비해 개방전압 (0.38 V)이 증가했으며, 특히 단락전류 (2.10 mA/cm²)는 약 36% 이상 향상되었음을 나타냈다. 이로 인해 최종적으로 광전 변환 효율은 0.26%에서 0.46% 증가를 보여 약 77% 이상의 향상을 나타내었다. 즉, CDCA 분자가 공흡착됨으로서 RhB 태양전지의 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

4. 결론

가시광선 영역에서 우수한 광수확 특성을 가지는 로다민 B (RhB) 분자를 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하였고, 제조된 RhB 태양전지는 기본적인 태양전지 특성을 잘 나타내는 것을 확인하였다. 산화된 로다민 B 분자를 안정화시키기 위해 강력한 전자주개 -NCS 단위를 도입 (RhB-NCS) 하거나, 전자가 풍부한 Zn-dmit₂ 리간드를 로다민 B 분자의 양이온 아민기와 결합시켰을 경우, 로다민 B 태양전지의 기본 특성 (개

방전압, 단락전류, FF 은 모두 감소하였고, 이에 따라 광전 변환 효율도 낮아졌다. 하지만 분자 간 상호작용을 줄이기 위해 CDCA 분자를 로다민 B 분자와 공흡착시킨 경우, 기본적인 태양전지 특성이 모두 증가하였고, 이에 따라 광전 변환 효율도 크게 ($> 77\%$) 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 신진연구지원사업 (NRF-2011-0014926)과 2012학년도 가톨릭대학교 교비연구비에 의해 연구되었음 (M-2012-B0002-00110).

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>]
- [2] N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2338 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200503083>]
- [3] P. Xie and F. Guo, *Curr. Org. Chem.*, **11**, 1272 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/138527207781696026>]
- [4] F. P. Schäfer, *Dye Lasers* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [5] G. Steimecke, *Phosphors and Sulfur.*, **17**, 49 (1979).
- [6] B. K. An, P. L. Burn, and P. Meredith, *Chem. Mater.*, **21**, 3315 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm900838b>]
- [7] M. Grätzel, *Platinum Metals Rev.*, **38**, 151 (1994).
- [8] H. Li, D. Zhou, C. Huang, J. Xu, T. Li, X. Zhao, and X. Xia, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2585 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/ft9969202585>]
- [9] D. Zhou, C. Hunag, H. Li, X. Zhao, and A. Yu, *Solid State Commun.*, **99**, 739 (1996). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00190-1](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(96)00190-1)]
- [10] J. Li, W. Wu, J. Yang, J. Tang, Y. Long, and J. Hua, *Sci. China Chem.*, **54**, 699 (2011).