

# TTIP가 첨가된 저온소성용 TiO<sub>2</sub> Paste를 이용한 DSSC의 효율 특성

권성열<sup>1</sup> , 심창수<sup>2</sup>, 양 옥<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 부경대학교 전기공학과

<sup>2</sup> 부경대학교 전기공학대학원

## Efficiency Characteristics of DSSC Using TiO<sub>2</sub> Paste for Low Temperature Annealing with TTIP

Sung Yeol Kwon<sup>1</sup>, Chang Soo Sim<sup>2</sup>, and Wook Yang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

<sup>2</sup> Graduate School of Electrical Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received June 12, 2018; Revised July 7, 2018; Accepted July 10, 2018)

**Abstract:** Recently, the application field of solar panels is increasing. Accordingly, the demand for flexible devices is also steadily increasing. It is therefore necessary to develop TiO<sub>2</sub> paste for low-temperature annealing for flexible DSSC fabrication. In this study, the TiO<sub>2</sub> paste for low-temperature annealing with varying molar ratio of titanium isopropoxide (TTIP) was prepared, and DSSC was fabricated and its characteristics were compared. As a result, there was no deformation of the particles on the surface in the SEM data. However, the highest open circuit voltage, short circuit current, and fill factor were measured in the DSSC unit cell prepared by adding 0.5 mol of TTIP to the TiO<sub>2</sub> paste, and the highest efficiency was 4.148%.

**Keywords:** DSSC, TiO<sub>2</sub>, Photo electrode, TTIP, Solar cell

### 1. 서 론

염료감응형 태양전지(dye sensitized solar cell, 이하 DSSC)는 반도체 산화물에 염료(dye)를 흡착한 광전극(photo electrode), 상대전극(counter electrode), 그리고 전해질(electrolyte)로 구성된다 [1-3]. DSSC의 광전극은 광전변환에서 중요한 역할을 수행하며, 사용된 n형 전이금속 산화물이 입자 크기, 형상, 결정성, 표면 상태 및 분산상태 등이 DSSC의 효율에 큰 영향을 미친

다 [4-6]. 그러므로 TiO<sub>2</sub>층 형성은 염료와 함께 DSSC의 효율을 결정짓는 요소 중에 하나이다 [7-9].

최근 flexible device에 대한 요구가 지속적으로 증가하고 있다 [10,11]. 이러한 이유로 DSSC 제작 시 유연기판을 적용하기 위한 저온소성용 TiO<sub>2</sub> paste 제조에 대한 연구가 필요해지고 있다.

본 연구에서는 광전극의 저온소성 제작을 위하여 가수분해, 축합반응을 통해 TiO<sub>2</sub> 입자를 형성하여, TiO<sub>2</sub>의 제조 시 전구체로 많이 활용되는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, 이하 TTIP)를 binder로 사용하였다. TiO<sub>2</sub> powder에 TTIP의 몰 비율을 달리하여 첨가 후 TiO<sub>2</sub> paste를 제조하였다. 그 후 TiO<sub>2</sub> paste를 이용하여 DSSC를 제작 후 각각의 특성을 비교하였다.

✉ Sung Yeol Kwon; [sungyeol@pknu.ac.kr](mailto:sungyeol@pknu.ac.kr)

2. 실험 방법

2.1 TTIP를 첨가한 TiO<sub>2</sub> paste 제조

TiO<sub>2</sub> paste의 저온소성을 위해 유기바인더의 제거 후 TiO<sub>2</sub> 입자 간의 연결성을 유지시키기 위해 전구체 물질인 TTIP를 적용하였다 [12,13]. 일반적으로 저온에서 TiO<sub>2</sub>를 소성할 경우 입자 간의 연결이 좋지 않아 전자의 흐름을 방해한다 [9]. TiO<sub>2</sub> powder (P25, sigma-aldrich)를 분산시키기 위해 1g의 TiO<sub>2</sub> powder에 D.I water를 넣어 30분 동안 마노유발로 분산시킨 후 TTIP를 TiO<sub>2</sub>와의 mol 비율에 따라 표 1과 같이 다섯 종류로 나누어 마그네틱 교반기에서 2시간 동안 교반하여 제작하였다.

Table 1. The molar ratio of TTIP used in TiO<sub>2</sub> paste.

Mark	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
TTIP:TiO <sub>2</sub>	0.1:1	0.3:1	0.5:1	0.7:1	0.9:1
TTIP (g)	1.8	5.4	9	12.6	16.2
TiO <sub>2</sub> (g)	5	5	5	5	5

2.2 TiO<sub>2</sub> 광전극 제작

광전극 제작에 사용된 기판은 FTO glass (TEC 8, Pilkington)이다. FTO glass를 기판으로 사용한 이유는 안정성이 보장된 기존 연구에서와 같은 조건에서 저온소성용 TiO<sub>2</sub> paste로 형성된 광전극을 이용한 DSSC를 제작하여 시험 후 기존 연구 결과와의 비교 시 정확한 비교 및 평가가 가능하기 때문이다.

준비된 기판을 아세톤, 에탄올로 각각 5분 동안 초음파 세척하였다. 건조된 FTO glass 위에 70 μm 테이프(PS25, Coretech)로 0.25 cm<sup>2</sup>의 활성 영역을 제외한 부분에 테이프 캐스팅하였다. 이후 TiO<sub>2</sub> paste를 닥터 블레이드 방식으로 FTO glass에 도포하였다. 그리고 열처리 오븐에서 120°C의 온도로 30분 동안 열처리하였다. 열처리 오븐 내에서 냉각된 FTO glass를 N719염료[*cis*-diisothiocyanato-bis(2,2',-bipyridyl-4,4',-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutyl ammonium) 0.5 mMol]에 24시간 함침 후 에탄올로 흡착된 여분의 염료를 제거하여 제작하였다.

2.3 DSSC 제작

상대전극 제작 시 사용된 기판은 광전극 제작 에서와 동일한 FTO glass를 사용하였다. FTO glass에 전해질 주입을 위한 주입구를 천공하였다. 광전극 제작에서와 같은 방식으로 세척된 FTO glass에 테이프 캐스팅하였다. 이후 닥터 블레이드 방식으로 Pt paste (Platisol T, Solaronix)를 도포하였다. 전기로에서 450°C의 온도로 10분 동안 소성한 후 기판을 전기로 내에서 상온까지 냉각시켜 Pt 상대전극을 제작하였다.

제작된 광전극과 상대전극 두 기판의 결합을 위해 surlyn film (Meltonix, Solaronix)을 광전극 기판의 활성영역 가장자리에 위치시켜 고정하였다. Surlyn film이 고정된 광전극 기판 위에 상대전극 기판의 전해질 주입구의 위치가 surlyn film의 내부를 벗어나지 않도록 상대전극 기판을 정렬하여 클램프로 고정하였다. 고정된 두 기판을 hot plate 온도 120°C에서 3분 동안 가열하여 surlyn film과 두 기판을 결합하였다. 결합된 두 기판은 상온까지 냉각 후 주입구를 통해 전해질(acetonitrile base electrolyte 0.1M LiI, 0.6M DMPII, 0.05M I<sub>2</sub>, 0.5 M TBP)을 주입하고 주입구를 밀봉하여 DSSC를 완성하였다. DSSC 제조 공정은 그림 1에 표시하였다.

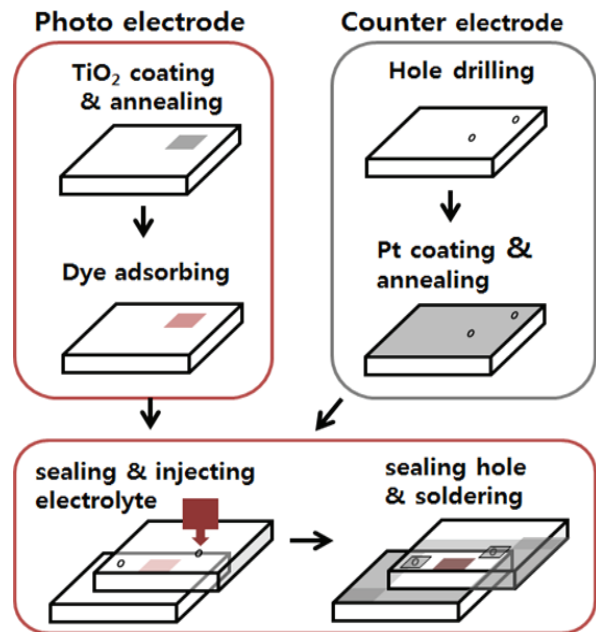


Fig. 1. DSSC fabrication process.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 TiO<sub>2</sub> 광전극층의 SEM, XRD 측정

첨가된 TTIP의 가수분해, 축합반응으로 인한 TiO<sub>2</sub> 입자 생성 또는 사용된 TiO<sub>2</sub> powder 입자의 변화 [9]를 확인하기 위하여 광전극의 표면을 SEM으로 측정된 결과를 그림 2에 표시하였으며, 그 결과 첨가된 TTIP mol 비율에 따른 표면적 변형 및 구성 물질보다 작은 입자는 확인되지 않았다.

형성된 TiO<sub>2</sub>층의 결정성을 확인하기 위하여 측정된 XRD 결과를 그림 3에 나타내었다. XRD 결과 cps의 값은 2-θ에 나타나는 물질의 양이 늘어날수록, 결정성이 증가할수록 높아진다. 2-θ 25.3° 근방에 나타나는 TiO<sub>2</sub> Anatase 상의 cps 최댓값은 첨가된 TTIP의 몰 비율이 0.1에서 0.9로 증가함에 따라 감소함을 확인하였다. Cps 값의 감소는 (d)에서 (e)로 몰 비율이 증가시켰을 때 1,257에서 848로 크게 감소하였다. 이 값은 TiO<sub>2</sub> paste 내에 함유된 TiO<sub>2</sub>의 양과 결정성이 영향을 미친 것으로 보인다.

2-θ 25.3° 근방의 결과와 반대로 37.7° 근방의 cps 값은 TTIP의 몰 비율이 증가할수록 높게 나타났다. 37.7° 근방에서는 TiO<sub>2</sub> Anatase 상과 SnO<sub>2</sub> 그리고 hydrogen titanium oxide가 검출되었으며, (e)에서 추가로 titanium

oxide가 확인되었다. 측정 결과 37.7° 근방의 cps 값은 (e)에서 1,236으로 크게 증가함을 보였다. 37.7° 근

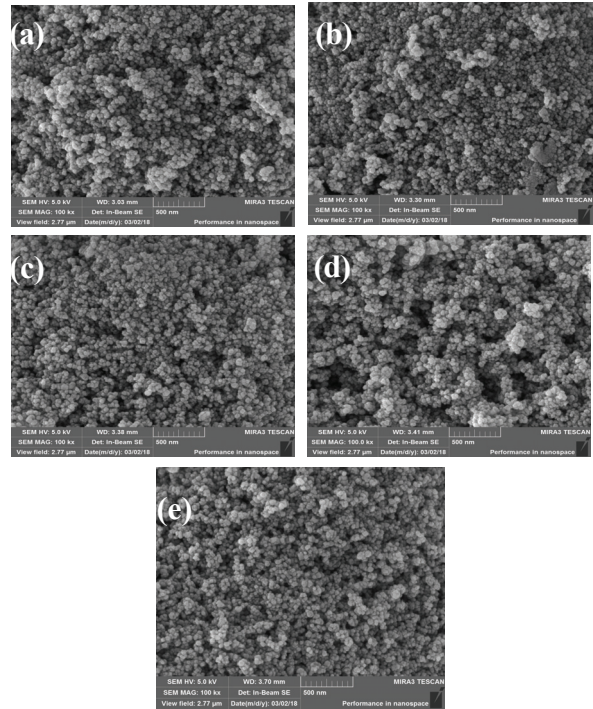


Fig. 2. The surface of TiO<sub>2</sub> layer with TTIP molar ratio.

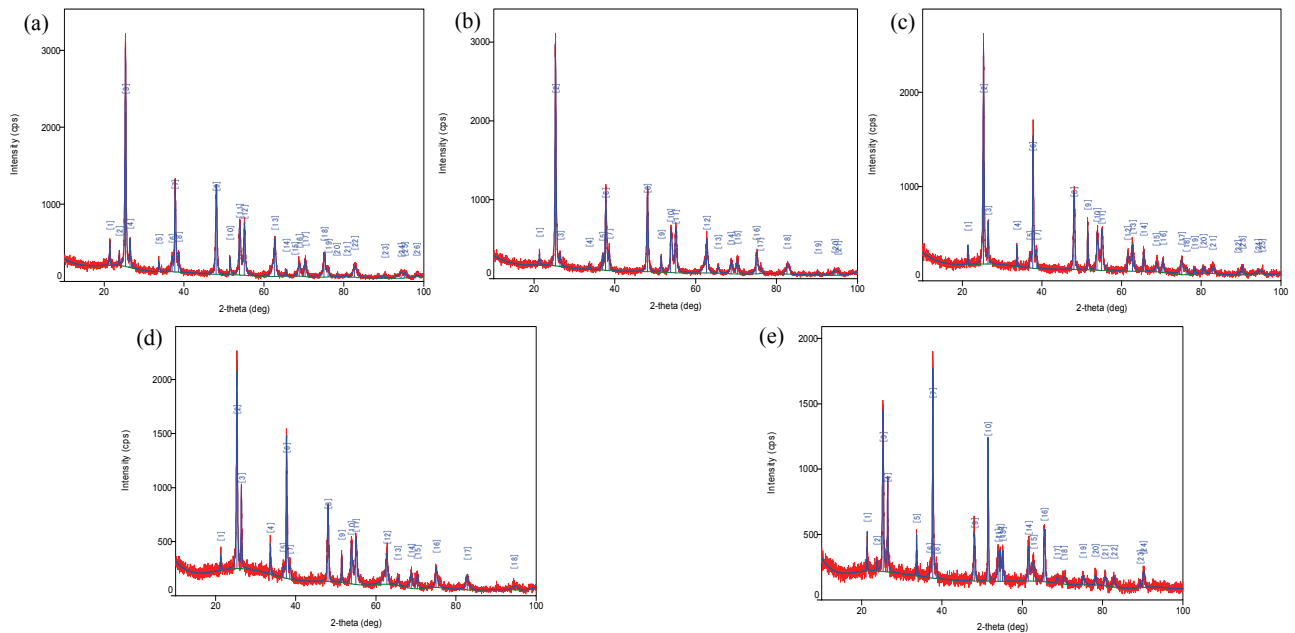


Fig. 3. XRD data of TiO<sub>2</sub> layer with TTIP molar ratio (a: 0.1 mol, b: 0.3 mol, c: 0.5 mol, d: 0.7 mol, and e: 0.9 mol).

방의 값은 상대적으로 TTIP의 몰 비율이 낮았던 (a), (b)에서 823, 689로 나타났지만 (c)에서 1.044로 상대적으로 높게 나타났으며, (d)에서는 991로 약간 감소함을 보였다.

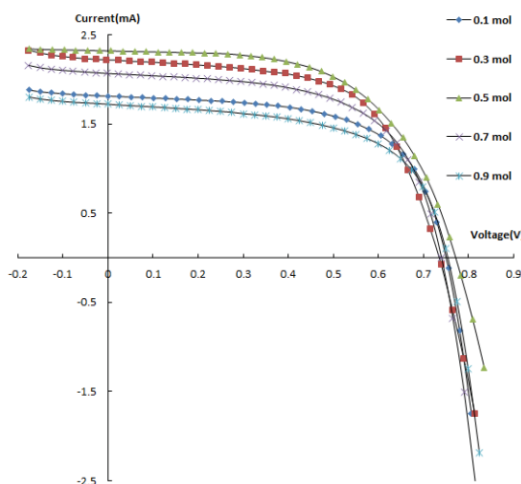
### 3.2 TTIP 몰 비율에 따른 DSSC 측정 결과

TiO<sub>2</sub> paste 제조 시 첨가된 TTIP 몰 비율에 따라 각각 제작된 DSSC를 solar cell test system (TES, PROVA-200-24, 1 kW)으로 측정하였다. 측정 결과는 표 2와 그림 4에 나타내었다.

측정 결과 개방전압을 비롯한 단락전류 밀도, 충전계수, 효율이 (a)에서 (c)로 TTIP의 첨가량이 증가함에 따라 증가함을 보였으며, (c)에서 (e)로 첨가량이 증가함에 따라 다시 감소함을 나타내었다. (e)에서 단락전류 밀도 및 최대 전류 값이 크게 감소함을 보였다.

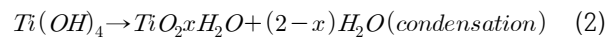
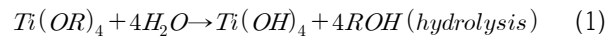
**Table 2.** Electrical properties and efficiency by different additive amount of TTIP in TiO<sub>2</sub> paste.

Mark	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Additive amount	0.1 mol	0.3 mol	0.5 mol	0.7 mol	0.9 mol
V <sub>OC</sub> (V)	0.749	0.754	0.771	0.760	0.743
J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	7.294	8.402	8.572	8.270	6.891
Fill Factor (%)	61.438	61.229	62.617	61.322	61.883
I <sub>MAX</sub> (mA)	1.450	1.790	1.881	1.699	1.378
V <sub>MAX</sub> (V)	0.579	0.542	0.550	0.567	0.75
Efficiency (%)	3.358	3.881	4.138	3.371	3.169



**Fig. 4.** I-V Curve by addition of different TTIP in TiO<sub>2</sub> paste.

XRD 결과에서 (a)와 비교하여 2-θ 25.3° 근방의 값이 낮은 (b)와 (c), (d)에서의 효율 상승은 TTIP 가수분해, 축합반응으로 식 (1), (2)에서와 같이 TiO<sub>2</sub>로 결정화되면서 기존 TiO<sub>2</sub> 입자 간의 연결성을 향상 [13]시켜 FTO glass 기판까지의 전자 이동이 용이하여 전류 밀도 상승을 가져온 것으로 보이며, 전류 밀도의 상승폭이 결정성 또는 함유량 감소에 의한 전자 이동의 감소보다 큰 결과로 보인다.



## 4. 결론

TiO<sub>2</sub> paste 제조 시 TiO<sub>2</sub> 대비 TTIP의 첨가량을 0.1 mol에서 0.9 mol까지 변화시켰을 때, 첨가량이 0.1 mol에서 0.5 mol까지 증가함에 따라 효율을 비롯한 개방전압, 단락전류 밀도, 충전계수가 증가됨을 확인하였으며, 0.5 mol에서 0.9 mol까지 첨가량이 증가함에 따라 다시 감소함을 확인하였다. TTIP의 비율을 0.9 mol로 높였을 때 단락전류 밀도 값이 크게 감소하였다.

본 실험에서 TiO<sub>2</sub> paste에 TTIP를 0.5 mol의 비율로 첨가하여 제작된 DSSC에서 TiO<sub>2</sub> 입자 간의 연결성 개선 및 FTO 기판까지의 전자의 이동 개선이 이루어져 가장 높은 4.148%의 효율을 나타내었다.

## ORCID

Sung Yeol Kwon

<https://orcid.org/0000-0001-8007-1957>

## 감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의기술연구비(2017)에 의하여 연구되었음.

## REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1038/353737a0>]

- [2] L. M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2630 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1039/b617073k>]
- [3] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A.B.F. Martinson, H. V. Ryswyk, and J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.*, **1**, 66 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1039/b809672d>]
- [4] M.K.I. Senevirathna, P.K.D.D.P. Pitigala, E.V.A. Premalal, K. Tennakone, G.R.A. Kumara, and A. Konno, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 544 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.11.008>]
- [5] S. Y. Kwon, W. Yang, and Z. Y. Zhou, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 115 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.2.115>]
- [6] S. Y. Kwon, W. Yang, and Z. H. Zhang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 746 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.11.746>]
- [7] H. J. Koo, J. Park, B. Yoo, K. Yoo, K. Kim, and N. G. Park, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 677 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.05.017>]
- [8] H. S. Park, S. Y. Kwon, and W. Yang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 537 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.7.537>]
- [9] T. Miyasaka and Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1767 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1796931>]
- [10] A. J. Medford, M. R. Lilliedal, M. Jørgensen, D. Aarø, H. Pakalski, J. Fyenbo, and F. C. Krebs, *Opt. Express*, **18**, A272 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.18.00A272>]
- [11] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Alstrup, *J. Mater. Chem.*, **19**, 5442 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1039/b823001c>]
- [12] D. Vorkapic and T. Matsoukas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2815 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02701.x>]
- [13] Y. R. Jung, J. Y. Park, and H. B. Gu, *Mater. Lett.*, **138**, 268 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.135>]