

코어/셸 구조의 나노입자 제조 및 증착 공정을 활용한 염료감응 태양전지

정흥인 · 유종렬 · 박성호[†]

대진대학교 생명화학부
11159 경기도 포천시 호국로 1007
(2018년 10월 24일 접수, 2019년 1월 9일 수정본 접수, 2019년 1월 11일 채택)

Dye-sensitized Solar Cells Utilizing Core/Shell Structure Nanoparticle Fabrication and Deposition Process

Hongin Jeong, Jongryul Yoo and Sungho Park[†]

Department of Life Science and Chemistry, Daejin University, 1007, Hoguk-ro, Pocheon-si, Gyeonggi-do, 11159, Korea
(Received 24 October 2018; Received in revised form 9 January 2019; accepted 11 January 2019)

요 약

기상으로 전달된 Ti 전구체가 열 플라즈마에서 고순도의 결정질 코어-TiO₂로 합성됨과 동시에 기판에 바로 증착시킬 수 있는 공정을 제시한다. 제조된 코어-TiO₂는 외부에 노출되지 않는 상태에서 원자층증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)에 의하여 Al₂O₃로 코팅된다. 코어-TiO₂와 코팅된 셸-Al₂O₃의 형태학적 특징은 transmission electron microscope (TEM) 및 transmission electron microscope – energy dispersive spectroscopy (TEM-EDS)를 통해 분석하였다. 제조된 코어-TiO₂/셸-Al₂O₃ 나노입자의 전기적 특성은 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)의 작동 전극에 적용하여 평가하였다. Dynamic light scattering system (DLS), scanning electron microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD)을 통하여 코어-TiO₂의 평균입도, 성장속도 및 결정구조의 무게분율을 분석한 결과, 평균입도는 17.1 nm, 코어박막의 두께는 20.1 μm이고 주 결정구조가 Anatase로 증착된 코어-TiO₂/셸-Al₂O₃ 나노입자를 적용한 DSSC가 기존의 페이스트 방식으로 제작한 DSSC보다 더 높은 광효율을 보여준다. 기존의 페이스트방식을 활용한 DSSC의 에너지변환효율 4.99%에 비하여 선택적으로 조절된 코어-TiO₂/셸-Al₂O₃ 나노입자를 작동전극으로 사용한 경우가 6.28%로 26.1% 더 높은 광효율을 보여준다.

Abstract – This study proposed the fabrication and deposition of high purity crystalline core-TiO₂/shell-Al₂O₃ nanoparticles. Morphological properties of core-TiO₂ and coated shell-Al₂O₃ were confirmed by transmission electron microscope (TEM) and transmission electron microscope – energy dispersive spectroscopy (TEM-EDS). The electrical properties of the prepared core-TiO₂/shell-Al₂O₃ nanoparticles were evaluated by applying them to a working electrode of a Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). The particle size, growth rate and the main crystal structure of core-TiO₂ were analyzed through dynamic light scattering system (DLS), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The core-TiO₂, which has a particle size of 17.1 nm, a thin film thickness of 20.1 μm and a main crystal structure of anatase, shows higher electrical efficiency than the conventional paste-based dye-sensitized solar cell (DSSC). In addition, the energy conversion efficiency (6.28%) of the dye-sensitized solar cell (DSSC) using the core-TiO₂/shell-Al₂O₃ nanoparticles selectively controlled to the working electrode is 26.1% higher than the energy conversion efficiency (4.99%) of the dye-sensitized solar cell (DSSC) using the conventional paste method.

Key words: Core/shell nanoparticle, Nanoparticle Fabrication, Nanoparticle deposition, Microwave Plasma, Dye-sensitized solar cell

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shopark@daejin.ac.kr

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.

1. 서 론

현대의 화석연료의 사용이 증가함에 따라서 에너지 고갈과 환경적인 문제로 인하여 신재생에너지 분야에 이목이 집중되고 있다. 특히, 1991년 Gratzel 교수가 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)의 작동전극에 TiO_2 를 적용하여 높은 효율과 환경친화성, 그리고 가격적인 면에서의 장점을 보여주어 DSSC는 차세대 태양전지로 각광 받고 있다[1,2]. DSSC는 일반적으로 작동전극(working electrode), 상대전극(counter electrode), 염료(sensitizer) 및 전해질(electrolyte)로 이루어진다. 이 중 작동전극은 SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 와 같은 넓은 밴드 갭을 갖는 전이금속 산화물들도 이용되지만 주로 TiO_2 가 이용되고 있다[3-5]. DSSC의 주된 문제점으로 작동전극에 코팅된 나노입자에서의 전도성이나 나노입자와 전해질사이의 재결합 현상이다. 나노입자의 전도성을 향상시키고 전자와 홀의 재결합을 방지하기 위한 방법이 연구되고 있는데 밴드 갭이 다른 금속산화물의 사용[6]이나 1차원의 나노소자의 도입 등이 있다[7-9]. 작동전극의 TiO_2 나노입자에 흡착된 염료속의 전자는 태양광에 의하여 전자가 채워져 있는 highest occupied molecular orbital (HOMO)에서 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)로 여기 되고, 전자가 빠져나간 HOMO의 빈자리는 전해질 속의 요오드 이온의 산화에 의하여 전자가 채워진다. 염료에 전자를 제공한 전해질 속의 요오드 이온은 상대전극으로 이동하여 전자를 제공받아 환원된다[10-12]. 이러한 DSSC의 구동동작에서 에너지 변환 효율(energy conversion efficiency)을 낮추는 문제점이 있다. 기존 페이스트 방식으로 제작된 작동전극은 복잡한 공정을 거치면서 오염물질에 노출되게 되고 이로 인한 불순물은 반도체 나노입자의 밴드 갭 내에 도핑 되어 트랩준위를 형성하게 된다. 이러한 트랩준위는 전달해야하는 전자를 포획함으로써 전도성 감소와 전자손실을 유발하게 된다[18]. 또한 반도체 나노입자로 전달된 전자가 작동전극으로 확산되지 못하고 전해질과 재결합하는 현상도 발생하게 된다. 반도체 나노입자 층으로 전자가 주입되는 속도(nano second)는 빠르지만 나노입자 층을 통과하는 확산속도(milli second)는 상대적으로 느리기 때문에 밴드 갭 내의 트랩준위는 확산되는 전자들을 포획하여 전해질의 I_3^- 이온이나 염료의 HOMO로 재결합되는 현상이 발생하게 된다[13-17]. 따라서 작동전극 제작 시 발생하는 오염물질을 줄이고 형성되는 트랩준위를 줄임으로서 전자의 유실과 재결합을 방지할 수 있는 공정개선이 필요하다.

본 연구에서는 기상으로 전달된 Ti 전구체가 열 플라즈마에서 코어-TiO₂로 합성됨과 동시에 바로 기판에 증착되어 박막을 형성시키며, 외부 노출 없이 원자층증착법(atomic layer deposition, ALD)을 수행함으로써 셸-Al₂O₃을 코어-TiO₂에 코팅하여 코어/셸 구조의 나노입자를 DSSC의 작동전극에 적용한 연구결과를 정리하였다. 합성된 코어-TiO₂는 챔버 내부에서 즉각적으로 기판에 증착되었기 때문에 순도가 높고 오염물질에 의한 전자의 유실을 감소시킬 수 있으며, 코어-TiO₂에 코팅된 셸-Al₂O₃은 반도체 나노입자와 전해질 간의 전기적 퍼텐셜 장벽을 형성하여 재결합으로 인한 전자의 손실을 감소시킬 수 있어 DSSC의 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있다[18]. 따라서 본 연구에서는 코어/셸 구조를 갖는 고순도의 결정질 나노입자를 기판에 바로 증착시킬 수 있는 공정 기술을 작동전극에 적용하여 DSSC의 에너지변환 효율이 개선되는 것을 보여준다.

2. 실험방법

2-1. 재료

코어-TiO₂의 전구체로 TiCl_4 (ReagentPlus[®], 99.9%)는 Sigma Aldrich로부터 구매하여 bubble-type canister에 밀봉하여 사용하였다. 마이크로파 플라즈마-토치의 swirl gas 및 axial gas로써 고순도 Ar 가스(99.999%), 고순도 O₂ 가스(99.999%), 고순도 H₂ 가스(99.999%)를 사용하였고, 원자층증착(atomic layer deposition, ALD) 시스템의 Purging gas로 고순도 N₂ (99.999%) 가스를 사용하였다. Al₂O₃을 코팅하기 위한 전구체인 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMA)은 CN1 회사로부터 공급받아 사용하였다. DSSC 제작을 위한 TCO (transparent conducting electrode) 전극은 우양지엠에스(GMC) 회사로부터 구입한 FTO (fluorine-doped tin oxide, 10 Ω/cm², Pilkington)를 증류수와 아세톤을 이용하여 초음파 세척 후 질소 분위기에서 건조시켜 사용하였다. 페이스트 방식의 DSSC에 사용되는 TiO₂ powder (nanopowder, TiO₂ anatase, 98% pure, APS: 30 nm)는 mkNANO로부터 구매하였다. 페이스트 방식의 염료감응 태양전지에 사용되는 TiO₂ powder (nanopowder, TiO₂ anatase, 98% pure, APS: 20 nm)는 mkNANO로부터 구매하였다.

2-2. 코어/셸 구조의 나노입자를 제조 및 증착하기 위한 장비

코어/셸 구조의 나노입자는 자체적으로 개발된 in-situ 코어/셸 나노입자 제조 및 증착장비를 사용하여 합성되며, 장비에 대한 모식도를 Fig. 1(a)에, 공정에 대한 모식도를 (b)와 (c)에 요약하였다. Power supply에서 전력이 공급되면 magnetron에서 마이크로파가 발생된다. Isolator는 진행되는 마이크로파가 마그네트론으로 반사되는 것을 방지해주고, 반사파에 대한 파워는 reflected power display에서 측정된다. Waveguide를 통해 전달된 마이크로파는 3-stub tuner를 이용하여 반응기의 열 플라즈마가 안정화되도록 조절한다. 발생된 열 플라즈마는 microwave plasma-torch chamber에서 반응조건을 형성해주고 플라즈마에 의해 제조된 나노입자는 chamber내부에서 기판에 증착된다. 기판은 기판 홀더에 고정되어 모터에 의하여 회전하게 되고 열 플라즈마는 swirl gas에 의하여 기판을 향해 안정화된다. Axial gas를 통하여 전구체가 주입되면 기판에 나노입자가 증착된다[19]. 공정의 모식도를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 나노입자가 증착된 기판은 외부의 노출 없이 ALD chamber로 이동하게 되고 기판의 하부는 heater에 의해 가열되면서 ALD에 의하여 기판에 증착된 나노입자에 셸을 코팅한다. ALD의 공정에 대한 모식도를 Fig. 1(c)에 나타냈다.

2-3. 코어/셸 구조의 나노입자를 이용한 작동전극 제작

FTO 투명전극을 기판으로 사용하였고, 전극은 증류수와 아세톤을 이용하여 초음파 세척 후 질소 분위기에서 건조시켰다. FTO를 나노입자 제조 및 증착장비 홀더에 고정시킨 후 마이크로파의 반사와 반응기의 냉각을 위하여 15 °C의 냉각수를 2 l/min으로 reactor와 isolator에 흘려주었다. 플라즈마 토치의 swirl gas는 네 개의 접선방향의 주사 구멍을 통하여 10 L/min의 Ar과 8 L/min의 O₂를 주입하여 토치 안쪽으로 들어간다. 2 kw의 마이크로파를 발생시킨 후 웰치 튜브 내부에 텅스텐 와이어를 이용하여 전자를 발생시켜 플라즈마 불꽃을 생성한다. TiCl_4 가 담겨진 bubble-type canister에 캐리어 가스인 Ar 가스를 1000 sccm 으로 주입하고, 티타늄 전구체를 열 플

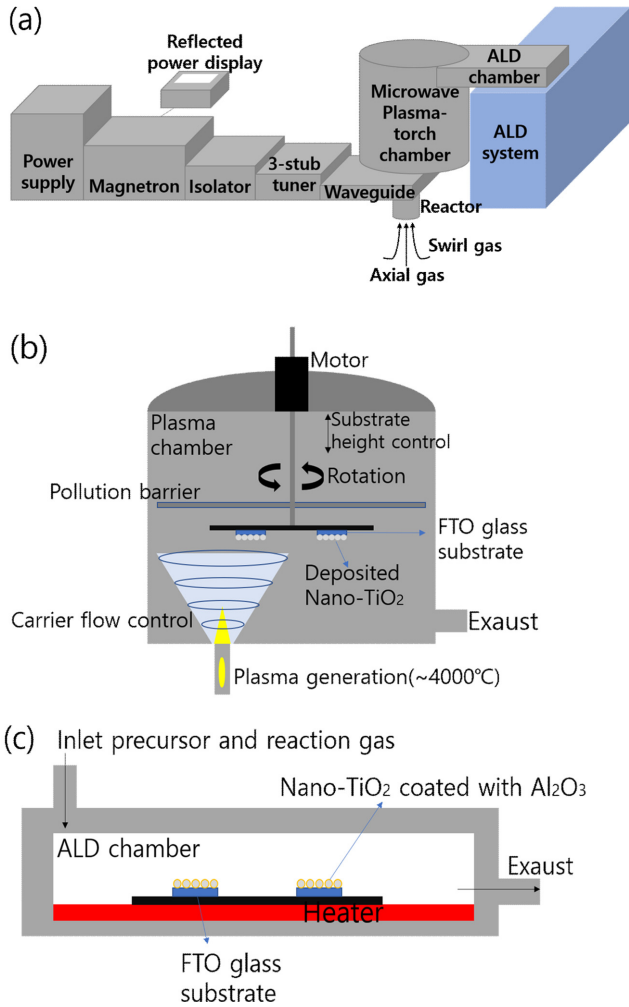


Fig. 1. (a) Equipment for fabrication and deposition of nanoparticles of core/shell structure. (b) A schematic diagram of nanoparticle manufacturing process using microwave plasma-torch. (c) A schematic diagram of atomic layer deposition process.

라즈마에 주입하면 산소라디칼과 티타늄 전구체가 swirl gas에 의하여 빠르게 혼합된다. 추가적인 H₂ 가스는 플라즈마 토치 내부로 0, 30, 60, 100, 300 sccm으로 주입해준다. O₂와 H₂ 가스는 TiCl₄와 반응하여 TiO₂ 나노입자를 형성한다. 제조 및 증착된 TiO₂ 나노입자의 성장두께는 시간에 따라 조절되며, 6분 동안 20.1 μm의 박막을 형성하여 작동전극에 적용하였다. H₂ 유량에 따라 평균 입도 및 TiO₂의 결정구조(anatase and rutile)의 분율이 조절되며, DSSC에 적용한 나노입자는 평균 입도 17.1 nm이며 anatase의 분율은 76%로 조절하여 작동전극에 적용하였다. Microwave plasma-torch에 의하여 제조 및 증착된 TiO₂ 나노입자는 외부노출 없이 ALD chamber로 이동된다. 진공상태의 챔버에 TMA와 H₂O가 0.1초 동안 순차적으로 주입되며 셸-Al₂O₃가 코팅된다. 사이클 당 1 Å의 두께로 셸이 형성되며, 10 사이클의 ALD 공정을 진행한 셸을 작동전극에 적용하였다.

2-4. 염료감응 태양전지의 제작

작동전극 제작을 위해 세척된 FTO 기판에 microwave plasma-torch를 이용하여 코어-TiO₂를 증착시킨 후 ALD를 이용하여 셸-Al₂O₃를 코팅하고, 전극을 450 °C에서 1 시간동안 열처리 한다. 열처리가

끝난 전극을 0.5 mM 농도의 C101 염료(C₄₄H₄₄N₆O₄RuS₄, Sigma Aldrich)용액에 24 시간 침지하여 염료를 흡착시킨다. 작동전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하고, 50 μm두께의 설린(surlyn, DuPont)에 의해 접합시켰다. 전극 간의 접합은 200 °C의 온도에서 고분자인 설린이 녹아서 형성된다. 상대전극에 형성되어있는 구멍에 전해액을 주입시킨 뒤, 고분자 필름과 커버글라스를 이용하여 구멍을 봉합하였다.

2-5. 분석방법

제작된 작동전극은 고해상도 주사전자현미경(high resolution scanning electron microscope, JEOL JSM 7000F)으로 박막의 성장물을 확인하였고, 투과전자현미경(transmission electron microscope, JEOL JEM-2100F)을 이용하여 코어-TiO₂에 코팅된 셸-Al₂O₃의 형태를 확인하였다. 또한, 투과전자현미경-에너지 분산형 X-선 분광계(transmission electron microscope - energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 코어-TiO₂와 셸-Al₂O₃의 조성을 확인하였다. 코어-TiO₂의 입자사이즈는 dynamic light scattering system (DLS)을 이용하여 측정하고, 결정구조의 분율을 X-ray diffraction (XRD, D/MAX-2200 Ultima/PC, Rigaku, Japan)을 통하여 평가하였다. 제작된 셸-Al₂O₃가 코팅된 코어-TiO₂의 전기적 특성을 확인하기 위하여 DSSC의 작동전극을 제작하였다. 제조된 DSSC의 광 전기화학적인 특성 평가는 100 mW/cm², AM 1.5의 조건으로 solar simulator (Pecell Technologies, PEC-L11) 및 photocurrent-voltage (I-V) curve analyzer (Pecell Technologies, Inc., PECK2400-N, version 2.1)를 이용하여 I-V 곡선을 나타냈고, I-V 곡선을 통하여 에너지 변환효율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 코어-TiO₂/셸-Al₂O₃ 나노입자 분석

Fig. 2(a)와 (b)는 주사전자현미경을 이용하여 공정 시간에 따라

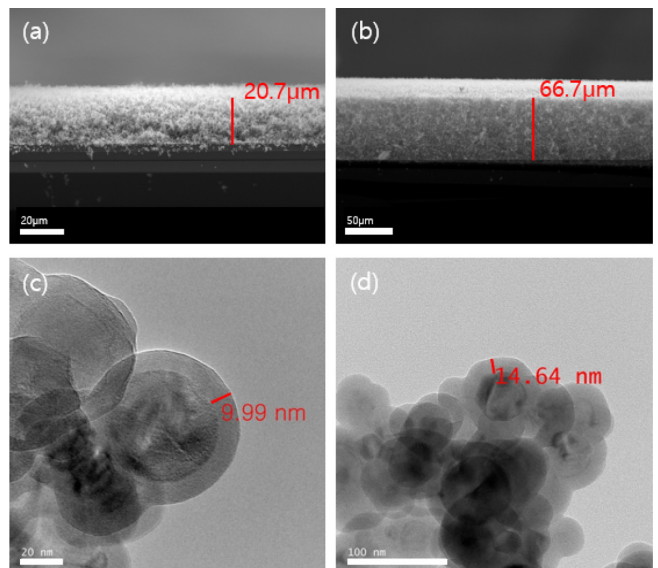


Fig. 2. (a) SEM image of high purity core-TiO₂ deposited on substrate for 8 minutes. (b) SEM image of high purity core-TiO₂ deposited on a substrate for 24 minutes. (c) TEM image of shell-Al₂O₃ coated with ALD process to 100 cycles. (d) TEM image of shell-Al₂O₃ coated with ALD process to 150 cycles.

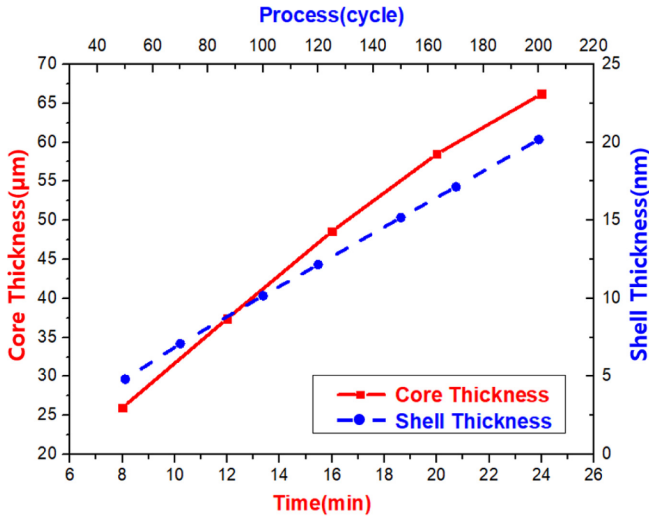


Fig. 3. Graph of core-TiO₂ thickness deposited on substrate by microwave plasma-torch according to the process time and shell-Al₂O₃ Thickness coated with ALD process according to cycles.

FTO 표면에 증착된 코어-TiO₂의 성장두께를 보여준다. 공정시간 8분, 24분에 대한 성장두께는 각각 20.7 μm, 66.7 μm 임을 확인했다. Fig. 2(c)와 (d)는 투사전자현미경을 통하여 ALD의 공정사이클 (cycle)에 따른 셸의 두께를 나타낸다. 코어-TiO₂ 표면에 셸의 두께가 1 Å/cycle 로 성장한다는 것을 확인하였다. 50 cycle에서 4.82 nm의 셸의 두께를 갖는 샘플에서 200 cycle에서 20.18 nm의 셸을 갖는 샘플까지의 측정결과를 Fig. 3에 나타내었고, 기관에 균일하게 증착된 코어-TiO₂의 평균 성장률이 3 μm/min 임을 보여준다. 또한, 셸은 코어박막의 하층부까지 코팅된 것을 TEM 분석을 통해 확인할 수 있었다. 코어-TiO₂의 공정변수는 플라즈마 파워, axial gas의 유량, Ar gas와 O₂ gas의 유량이 있으며 각각 1.5 KW, 1200 sccm, 10 L/min, 10 L/min을 기본 공정으로 공정시간 8분 동안 해당 공정변수에 따른 성장속도의 변화를 Table 1에 정리하였다. 플라즈마 파워에 따른 성장속도는 0.5 kw에서 2.50 μm/min의 값부터 2 kw에서 3.25 μm/min의 값을 갖으며, 플라즈마 파워가 강해질수록 성장속

Table 1. Growthrate of core-TiO₂ according to Process condition of microwave plasma-torch

Change factor	Growthrate (μm/min)
Power (KW)	
0.5	2.50
1.0	2.78
1.5	3.01
2.0	3.25
Axial gas TiCl ₄ +Ar (sccm)	
500	1.86
750	2.48
1000	3.20
1200	3.62
Swirl gas Ar (L/min)	
4	2.27
6	2.97
8	3.00
10	3.25
Swirl gas O ₂ (L/min)	
3	1.23
5	2.12
8	3.25

도는 증가했다. 플라즈마 파워는 반응의 에너지원으로 플라즈마 밀도가 높아지면서 반응에 참여하는 산소라디칼의 농도를 증가시킨 결과이다. Axial gas의 유량은 500~1200 sccm의 범위에서 조사되었는데, 유량에 따라 주입되는 전구체(TiCl₄)의 양을 조절할 수 있다. 따라서 유량의 증가로 전구체의 주입량이 많아지고, 그 이유로 유량과 성장속도가 정비례 관계를 보였다. 또한 Ar gas와 O₂ gas의 유량에 대한 성장속도는 2~10 L/min의 범위에서 조사하였으며, O₂ 유량 3 L/min에서 1.23 μm/min, Ar gas의 유량 10 L/min에서 3.25 μm/min의 성장속도를 갖는다. Swirl gas (Ar + O₂)의 유량은 플라즈마의 안정성에 영향을 준다. Ar gas는 reactor의 냉각과 플라즈마 화염의 방향을 정돈하여 안정화 시키는 역할을 해주며 10 L/min일 때 가장 안정화 되었다. O₂ gas는 플라즈마 화염을 형성시켜주는 산화제이며, 8 L/min으로 주입할 때 플라즈마가 가장 안정화되었다[19]. 열 플라즈마의 화염이 안정한 조건으로 파워 2 kw, Ar 유량 10 L/min, O₂ 유량 8 L/min으로 선정하였고, 공정시간 8~24분 동안 시간에 따른 코어박막의 두께를 Fig. 3에 나타내었다. 공정시간 8분 동안 박막두께 26 μm의 측정값부터 24분 동안 박막두께 66.2 μm의 측정값까지 도시하였다. Fig. 4는 제조된 코어/셸 구조의 나노입자의 TEM 이미지와 TEM-EDS를 통하여 확인된 조성분석 결과이다. TEM 사진에 표시된 1번 박스는 코어/셸 나노입자의 셸에 대한 EDS 분석 지점이며 Al과 O로 이루어진 것을 확인할 수 있다. Fig. 4에 각 요소에 대한 원자분율이 O 60.04%, Al 37.07%, Ti 2.88%로 측정된 것을 나타내었고, 일부의 Ti 성분은 코어에서 기인한 것이다. TEM 사진의 2번 박스는 코어부분으로 O, Al, Ti의 원자분율은 각각 69.19%, 17.10%, 13.69%로 확인되었다. 측정된 Al은 코어를 둘러싼 셸에서 나온 성분으로 코어를 셸이 잘 둘러싼 구조임을 알 수 있다.

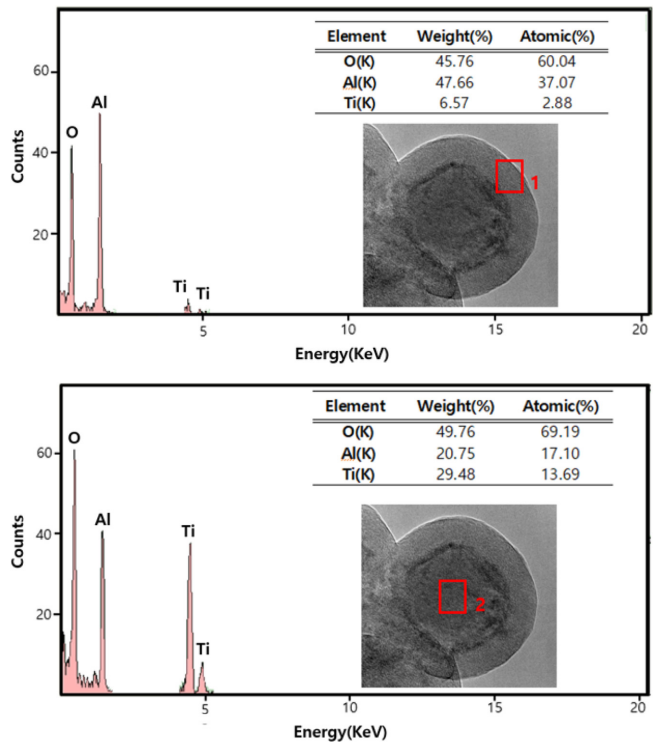


Fig. 4. EDS patterns and atomic fraction of core-TiO₂/shell-Al₂O₃ nanoparticle.

Table 2. Weight fraction anatase and rutile and TiO₂ nanoparticle size according to the amount of H₂ gas injected

No.	H ₂ gas (sccm)	Anatase phase (%)	Rutile phase (%)	Crystal size (d=0.5, nm)
1	0	67	33	18.8
2	30	76	24	17.1
3	60	61	39	18.9
4	100	47	53	25.2
5	300	14	86	44.8

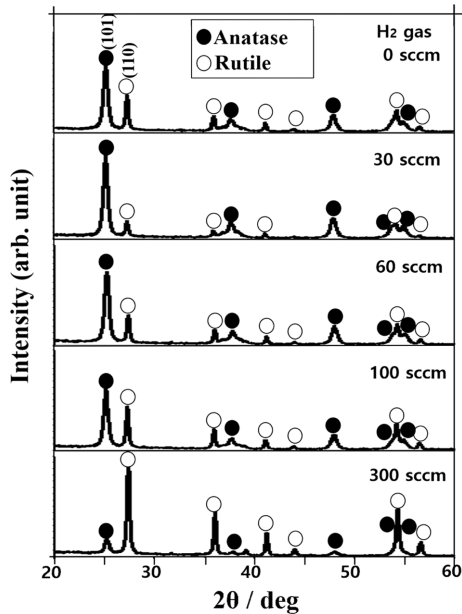


Fig. 5. XRD pattern of crystal structure with H₂ gas injection amount.

3-2. H₂ 가스 주입량에 따른 코어-TiO₂의 결정구조 및 평균입도 분석

Table 2는 H₂ 가스의 주입량에 따라 합성된 코어-TiO₂ 결정구조의 무게분율과 평균입도 분석결과를 나타낸다. 각 조건에 따라 합성된 코어-TiO₂의 결정구조를 XRD를 통하여 분석하였고(Fig. 5), DLS를 이용하여 평균입도를 측정하였다. H₂ 가스가 주입되지 않는 순수한 산소 플라즈마에서 anatase의 무게분율은 67%로 rutile보다 높게 측정되었다고, H₂ 가스가 30 sccm으로 주입될 때 anatase의 무게분율이 76%로 가장 높고 17.1 nm로 가장 작은 입자사이즈를 갖는 것을 확인하였다. H₂ 가스 주입이 없는 경우는 속도론적 안정성이 우수한 anatase의 결정구조가 더 많았고, 소량의 30 sccm의 H₂ 가스가 주입 되면 아래 반응 (1)과 같은 산소의 환원을 돕는 H₂의 작용으로 반응속도가 증가하여 속도론적 안정성이 높은 anatase가 더 증가하게 되었다. 또한 반응속도 증가로 TiO₂-시드(seed)를 형성을 도와 평균입도가 감소하는 결과를 보였다. 하지만 H₂ 가스가 60~300 sccm으로 주입량이 증가함에 따라서 플라즈마의 온도가 상승하게 되고, 고온에서 anatase 보다 열역학적으로 안정한 rutile 구조의 무

게분율은 39~86%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다[19]. 그리고 H₂ 가스의 증가함에 평균입도가 17.1에서 44.8 nm까지 커지는 것은 높은 플라즈마 온도에서 나노입자가 시드형성 보다는 열역학적으로 안정한 rutile 구조의 입자성장을 하는 것으로 볼 수 있다.



3-3. 염료감응 태양전지의 전기적 특성 평가

개방전압(V_{oc})은 0 mA일때 측정값으로 태양전지가 생성할 수 있는 가장 높은 전압을 나타내고, 단락전류(I_{sc})는 0 V일 때 측정값으로 생성할 수 있는 가장 높은 전류를 나타낸다. 최대전압(V_{max})과 최대전류(I_{max})는 I-V 곡선에서 최대전력(P_{max})을 가질 때의 전압과 전류를 나타낸다. 최대전력(P_{max})과 Fill factor (FF) 및 효율(η)은 다음 식으로 계산할 수 있다[20-23].

$$P = V \times I \quad (2)$$

$$FF = (V_{max} \times I_{max}) / (V_{oc} \times I_{sc}) \quad (3)$$

$$\eta(\%) = [(V_{oc} \times I_{sc} \times FF) / (P_{in} \times S)] \times 100(\%) \quad (4)$$

식 (4)에서 P_{in} 은 조사된 빛 세기(mW/cm^2), S는 제조된 활성전극의 면적(cm^2 , active area)을 나타낸다.

20 nm의 코어-TiO₂를 첨가제와 혼합하는 방식의 페이스트법으로 제작한 DSSC와 플라즈마를 이용한 고순도 코어-TiO₂/셸-Al₂O₃ 나노입자로 제작한 DSSC의 I-V 특성을 Table 3에 정리하였다. 기존 페이스트 방식의 DSSC의 V_{oc} , J_{sc} 는 활성전극면적 0.453 cm^2 에서 각각 0.723 V, 9.62 mA/cm^2 의 측정값에 비해 고순도 코어-TiO₂/셸-Al₂O₃ 나노입자로 제작한 DSSC의 V_{oc} , J_{sc} 는 활성전극면적 0.428 cm^2 에서 각각 0.775 V, 10.9 mA/cm^2 으로 전류와 전압이 모두 높은 것을 확인할 수 있었으며, 식 (3)과 (4)를 이용하여 계산된 fill factor와 광효율도 각각 71.6%에서 74.2%, 4.98%에서 6.30%로 증가하였다. Table 3에 대한 측정 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. 이

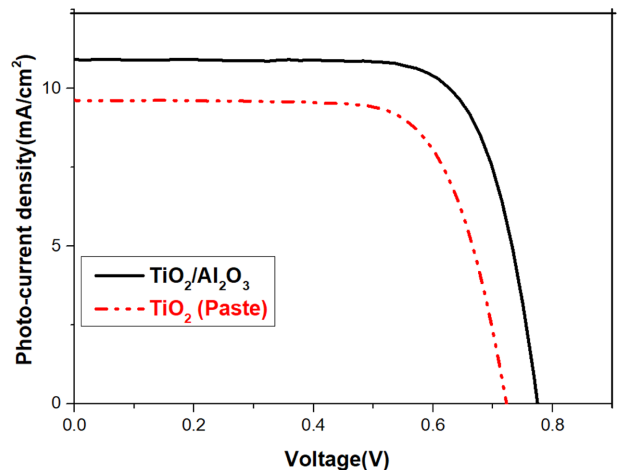


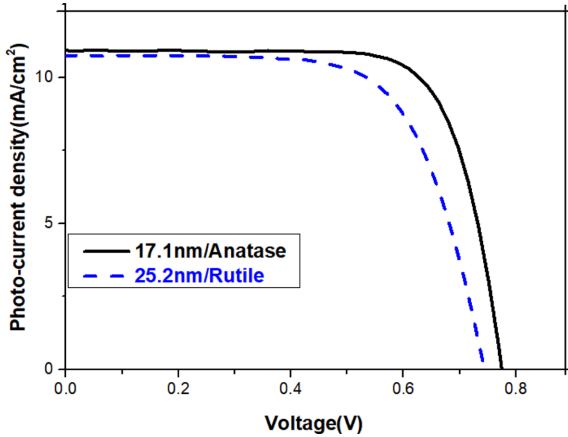
Fig. 6. Photocurrent voltage characteristics of DSSC fabricated with different working electrode.

Table 3. Photovoltaic parameters of DSSC manufactured with different working electrode

Sample	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	Effi. (%)	Active area (cm^2)
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	10.922	0.775	74.157	6.278	0.453
TiO ₂ (Paste)	9.623	0.723	71.657	4.985	0.428

Table 4. Photovoltaic parameters of DSSC fabricated according to particle size and crystal structure

Sample (particle size/major crystal structure)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Effi. (%)	Active area (cm ²)
17.1nm/Anatase	10.922	0.775	74.157	6.278	0.453
25.2nm/Rutile	10.748	0.744	67.489	5.397	0.425

**Fig. 7. Photocurrent voltage characteristics of DSSC fabricated according to particle size and crystal structure.**

러한 전기적 특성의 향상은 기존의 페이스트방식에서 사용되는 첨가제와 후속 공정에 의한 전극의 오염도가 고순도 나노입자 증착법에 의하여 감소됨으로서 반도체 나노입자의 밴드 갭 안에 형성되는 트랩준위를 줄이는 효과와 트랩준위에 포획된 전자가 다시 재결합하기 어렵도록 전기적 퍼텐셜 장벽 역할을 하는 셀의 재결합 속도의 지연효과로 광효율이 기존 대비 26.1% 증가한 것으로 보인다[18]. Fig. 7과 Table 4는 다른 입자크기와 결정구조를 갖는 코어-TiO₂/셀-Al₂O₃ 나노입자로 제작한 DSSC의 I-V 특성을 보여준다. 평균입도가 25.2 nm이고 주 결정구조가 rutile인 코어-TiO₂로 제작한 DSSC의 V_{oc} 과 J_{sc} 는 활성전극면적 0.453 cm²에서 각각 0.744 V, 10.748 mA/cm²을 보이며, 평균입도가 17.1 nm이고 주 결정구조가 anatase인 코어-TiO₂로 제작한 DSSC의 V_{oc} 과 J_{sc} 는 활성전극면적 0.425 cm²에서 각각 0.775 V, 10.922 mA/cm²이었다. 평균입도가 작고 광활성도가 큰 anatase 결정구조의 DSSC가 fill factor와 광효율 측면에서 각각 67.4%에서 74.2%, 5.39%에서 6.28%로 더 좋은 특성을 보였고, 광효율은 16.3% 더 향상되었다. 이와 같은 현상은 소량의 H₂ 첨가 시 코어의 평균입도의 감소를 유발시키고, 작은 입자의 표면적 상승은 더 많은 염료흡착으로 전자의 생산량을 증가시킨 것으로 여겨진다. 하지만 첨가된 H₂의 양이 증가하면서 플라즈마온도가 상승하고 anatase구조의 코어보다는 rutile구조의 코어가 증가하여 광활성도가 높은 anatase구조의 코어가 감소함으로써 광효율이 다시 하락하는 것으로 추측된다[19].

4. 결 론

고순도의 결정질 코어-TiO₂를 열 플라즈마를 이용하여 FTO 기판에 제조와 동시에 증착시키고 원자층증착법으로 셀-Al₂O₃를 코팅하여 합성된 코어-TiO₂/셀-Al₂O₃ 나노입자를 DSSC의 작동전극으로 적용하여 전기적 특성을 평가하였다. 제작된 기판의 SEM을 통해 코어-TiO₂가 성공적으로 기판에 증착된 것과 선택적인 코어막

막 두께조절이 가능함을 보였으며, TEM을 통해 코어-TiO₂에 셀-Al₂O₃가 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 추가적으로 TEM-EDS 분석을 통해 코어물질 (TiO₂)과 셀 물질 (Al₂O₃)의 조성을 분석하여 성공적으로 제조되었음을 검증하고, 공정조건에 따라 코어의 크기와 셀의 두께조절이 가능함을 확인하였다. 기존의 페이스트 방식과 증착된 고순도 코어-TiO₂/셀-Al₂O₃ 나노입자를 이용한 방식을 각각 적용한 DSSC의 에너지변환효율을 측정한 결과, 기존방식의 광효율 대비 고순도 코어-TiO₂/셀-Al₂O₃ 나노입자를 사용한 방식의 광효율이 26.1% 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 페이스트방식에서 TiO₂ 나노입자를 증착하기 위해 사용되는 첨가제와 후속공정에 의한 전극의 오염을 고순도 코어-TiO₂/셀-Al₂O₃ 나노입자로 대신함으로써 얻은 결과이다. 페이스트 방식으로 제작된 전극은 복잡한 공정을 거치면서 오염물질에 노출되게 되고 이로 인한 불순물은 반도체 나노입자의 밴드 갭 내에 도핑 되어 트랩준위를 형성하게 된다. 이러한 트랩준위는 전달해야하는 전자를 포획함으로써 전도성 감소와 전자손실을 유발시키고, 나노입자로 전달된 전자가 작동전극으로 확산되지 못하고 전해질과 염료로 재결합하는 문제점을 발생하게 된다. 이러한 문제를 고순도 코어-TiO₂/셀-Al₂O₃ 나노입자 증착공정으로 개선함으로써 광효율을 개선할 수 있었고, 셀-Al₂O₃는 반도체 나노입자와 전해질 혹은 염료 간의 전기적 퍼텐셜 장벽을 형성하여 재결합 속도를 지연시켜 DSSC의 에너지 변환효율을 향상시킬 수 있었다. 더불어 입자크기와 결정구조의 분율을 H₂ 가스의 주입량으로 조절하여, 주 결정구조가 rutile이고 평균입도가 25.2 nm인 코어-TiO₂/셀-Al₂O₃ 나노입자와 주 결정구조가 anatase이고 평균입도 17.1 nm인 코어-TiO₂/셀-Al₂O₃ 나노입자를 각각 적용한 DSSC를 비교분석하였다. 작은 입도평균으로 표면적이 넓어 염료의 흡착량이 높고, 광활성도가 좋은 anatase 결정구조를 갖는 나노입자를 적용한 후자의 광효율이 16.3% 높은 것을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2018학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

References

- O'Regan, B. and Gratzel, M., "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films," *Nature.*, **353**, 737-740(1991).
- Gratzel, M., "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells," *Inorg. Chem.*, **44**(20), 6841-6851(2005).
- Lee, D. Y. and Chung, C. W., "Effect of Indium Zinc Oxide Transparent Electrode on Power Conversion Efficiency of Flexible Dye-Sensitized Solar Cells," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONG-HAK)*, **47**(1), 105-110(2009).
- Park, N. G., "Light Management in Dye-sensitized Solar Cell," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 375-384(2010).
- Chen, H. W., Hsu, C. Y., Chen, J. G., Lee, K. M., Wang, C. C., Huang, K. C. and Ho, K. C., "Plastic Dye-sensitized Photo-superca-

- pacitor Using Electrophoretic Deposition and Compression Methods;" *J. Power Sources*, **195**(18), 6225-6231(2010).
6. Kong, F. T., Dai, S. Y. and Wang, K. J., "Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells;" *Adv. Optoelectron.*, 1-13(2007).
 7. Kongkanand, A., Martinez-Dominguez, R. and Kamat, P. V., "Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells - Capture and Transport of Photogenerated Electrons;" *Nano. Letters*, **7**(3), 676-680(2007).
 8. Brown, P., Takechi, K. and Kamat, P. V., "Single-Walled Carbon Nanotube Scaffolds for Dye - Sensitized Solar Cells;" *J. Phys. Chem. C.*, **112**(12), 4776-4782(2008).
 9. Yen, C. Y., Lin, Y. F., Liao, S. H., Weng, C. C., Huang, C. C., Hsiao, Y. H., Ma, C. C. M., Chang, M. C., Shao, H. and Tsai, M. C., "Preparation and Properties of a Carbon Nanotube-based Nanocompositephoto Anode for DSSCs;" *Nanotechnology*, **19**, 1-9(2008).
 10. Yang, C. H., Chen, H. L., Chen, C. P., Liao, S. H., Hsiao, H. A., Chuang, Y. Y., Hsu, H. S., Wang, T. L., Shieh, Y. T., Lin, L. Y. and Tsai, Y. C., "Electrochemical Polymerization Effects of Triphenylamine-based Dye on TiO₂ Photoelectrodes in Dye-sensitized Solar Cells;" *J. Electroanal. Chem.*, **631**(1-2), 43-51(2009).
 11. Waita, S. M., Aduda, B. O., Mwabora, J. M., Granqvist, C. G., Lindquist, S. E., Niklasson, G. A., Hagfeldt, A. and Boschloo, G., "Electron Transport and Recombination in Dye-sensitized Solar Cells Fabricated From Obliquely Sputter Deposited and Thermally Annealed TiO₂ Films;" *J. Electroanal. Chem.*, **605**(2), 151-156(2007).
 12. Dhungel, S. K. and Park, J. G., "Optimization of Paste Formulation for TiO₂ Nanoparticles with Wide Range of Size Distribution For Its Application in Dye-sensitized Solar Cells;" *Renew. Energy*, **35**(12), 2776-2780(2010).
 13. Yoo, B., Kim, K. J., Bang, S. Y., Ko, M. J., Kim, K. and Park, N. G., "Chemically Deposited Blocking Layers on FTO Substrates : Effect of Precursor Concentration on Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells;" *J. Electroanal. Chem.*, **638**(1), 161-166(2010).
 14. Paulsson, H., Kloo, L., Hagfeldt, A. and Boschloo, G., "Electron Transport and Recombination in Dye-sensitized Solar Cells with Ionic Liquid Electrolytes;" *J. Electroanal. Chem.*, **586**(1), 56-61(2006).
 15. Parvez, M. K., Yoo, G. M., Kim, J. H., Ko, M. J. and Kim, S. R., "Comparative Study of Plasma and Ion-beam Treatment to Reduce the Oxygen Vacancies in TiO₂ and Recombination Reactions in Dye-sensitized Solar Cells;" *Chem. Phys. Lett.*, **495**(1-3), 69-72(2010).
 16. Villanueva, C. J., Oskam, G. and Anta, J. A., "A Simple Numerical Model for the Charge Transport and Recombination Properties of Dye-sensitized Solar Cells : A Comparison of Transportlimited and Transfer-limited Recombination;" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**(1), 45-50(2010).
 17. Meng, L., Ren, T. and Li, C., "The Control of the Diameter of the Nanorods Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering and the Applications for DSSC;" *Appl. Surf. Sci.*, **256**(11), 3676-3682(2010).
 18. Ganapathy, V., Karunakaran, B. and Rhee, S.-W., "Improved Performance of Dye-sensitized Solar Cells with TiO₂/alumina Core-shell Formation Using Atomic Layer Deposition;" *Journal of Power Sources*, **195**, 5138-5143(2010).
 19. Hong, Y. C., Kim, J. H., Bang, C. U. and Uhm, H. S., "Gas-phase Synthesis of Nitrogen-doped TiO₂ Nanorods by Microwave Plasma Torch at Atmospheric Pressure;" *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**(9), 6027-6031(2007).
 20. Lee, Y. and Kang, M., "The Optical Properties of Nanoporous Structured Titanium Dioxide and the Photovoltaic Efficiency on DSSC;" *Mater. Chem. Phys.*, **122**(1), 284-289(2010).
 21. Wu, J., Xie, G., Lin, J., Lan, Z., Huang, M. and Huang, Y., "Enhancing Photoelectrical Performance of Dye-sensitized Solar Cell by Doping with Europium-doped Ytria Rare-earth Oxide;" *J. Power Sources*, **195**(19), 6937-6940(2010).
 22. Tang, Z., Wu, J., Li, Q., Lan, Z., Fan, L., Lin, J. and Huang, M., "The Preparation of Poly(glycidyl acrylate) Polypyrrole Gel-electrolyte and Its Application in Dye-sensitized Solar Cells;" *Electrochim. Acta*, **55**(17), 4883-4888(2010).
 23. Lee, Y., Chae, J. and Kang, M., "Comparison of the Photovoltaic Efficiency on DSSC for Nanometer Sized TiO₂ Using a Conventional Sol-gel and Solvothermal Methods;" *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**(4), 609-617(2010).