

TiO₂ 전극의 소결 온도에 따른 DSSCs의 전기적 특성 및 AFM 형상 비교

Comparison of Electrical Properties and AFM Images of DSSCs with Various Sintering Temperature of TiO₂ Electrodes

김현주^{1,a}, 이동윤¹, 이원재¹, 구보근¹, 송재성¹

(Hyun-Ju Kim^{1,a}, Dong-Yun Lee¹, Won-Jae Lee¹, Bo-Kun Koo¹, and Jae-Sung Song¹)

Abstract

In order to improve the efficiency of dye-sensitized solar cell (DSSC), TiO₂ electrode screen-printed on transparent conducting oxide (TCO) substrate was sintered in variation with different temperature(350 to 550 °C). TiO₂ electrode on fluorine doped tin oxide (FTO) glass was assembled with Pt counter electrode on FTO glass. I-V properties of DSSCs were measured under solar simulator. Also, effect of sintering temperature on surface morphology of TiO₂ films was investigated to understand correlation between its surface morphology and sintering temperature. Such surface morphology was observed by atomic force microscopy (AFM). Below sintering temperature of 500 °C, efficiency of DSSCs was relatively lower due to lower open circuit voltage. Oppositely, above sintering temperature of 500 °C, efficiency of DSSCs was relatively higher due to higher open circuit voltage. In both cases, lower fill factor (FF) was observed. However, at sintering temperature of 500 °C, both efficiency and fill factor of DSSCs were mutually complementary, enhancing highest fill factor and efficiency. Such results can be explained in comparison of surface morphology with schematic diagram of energy states on the TiO₂ electrode surface. Consequently, it was considered that optimum sintering temperature of α -terpinol included TiO₂ paste is at 500 °C.

Key Words : Dye-sensitized solar cells, Sintering temperature, AFM images, Open-circuit voltage, Short-circuit current

1. 서론

화석연료의 고갈과 환경문제 등이 대두되면서 재생에너지원의 개발이 시급한 현 시점에서 대체 에너지원으로서 가장 주목받고 있는 것이 바로 태양전지이다. 특히, 상온에서 제작이 가능하고 제조공정이 간편하고 가격이 저렴하며 쉬운 박막 형성

방법과 대면적화가 가능한 유기태양전지 분야에 대한 관심이 급증하고 있으며, 이에 대한 연구가 다방면에서 이루어지고 있다. 이러한 연구 흐름의 일환으로서, 본 연구실에서는 유기계 태양전지의 다양한 분야 중 식물의 광합성 원리를 응용한 태양전지인 염료감응형 태양전지를 제조하여 다양한 관점에서 그 특성을 평가하고 개선해나가고자 노력하고 있다[1-3].

염료감응형 태양전지는 나노 다공질 반도체 전극, 전해질 그리고 상대전극으로 크게 세 부분으로 구성되어 있으며, 특성을 정량적으로 평가하는 변수로서 open-circuit voltage (V_{oc}), Short-circuit current (J_{sc}) 그리고 Fill Factor (FF)가 있다. 이들

1. 한국전기연구원 전자기소자연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : hjk9123@keri.re.kr

접수일자 : 2005. 3. 23

1차 심사 : 2005. 4. 28

심사완료 : 2005. 5. 11

값으로부터 염료감응형 태양전지의 효율을 계산할 수 있으며, 이러한 염료감응형 태양전지의 효율을 향상시키기 위해서는 태양광 스펙트럼과 일치하는 에너지 밴드갭을 가지는 유기재료의 설계, 전하 이동속도를 증가시켜 주는 물질 또는 시스템의 설계, 그리고 반도체 박막의 morphology의 개선 등의 세심한 연구가 필요하다.

이에 본 연구에서는 다양한 효율 개선 방안 중 FF를 향상시키기 위한 방법으로서, 투명 전도성 기판 위에 형성시킨 TiO₂ 전극 막의 소결 과정에서 온도조건을 달리하였으며, 이렇게 얻어진 전극으로 태양전지를 제조한 후 소자의 특성을 측정·비교하였다. 또한 AFM을 이용하여 박막의 표면 이미지를 얻어, 소결 온도 조건이 박막의 morphology에 어떠한 변화를 주는지, 그리고 morphology 변화와 효율 변화가 어떠한 관계를 가지는지 비교·분석하였다.

2. 실험

2.1 TiO₂ 전극막 제조

염료감응형 태양전지의 활성전극으로서의 TiO₂ 전극막을 제조하기 위해 Degussa AG 사의 P25 TiO₂ 나노분말 사용하여 그림 1과 같은 방법으로 슬러리를 제조하였다. 우선, 4-hydroxy benzoic acid를 무수알콜에 완전 용해시킨 다음 TiO₂ 분말을 넣고 혼합한 후, 이 혼합물이 균일한 페이스트를 형성할 때까지 고에너지 불밀링하였다.

이렇게 준비된 페이스트는 에탄올을 완전히 제거하기 위해 진공 데시케이터를 이용하여 압축 분말로 만들었고, 얻어진 분말은 5%의 ethylcellulose가 포함된 anhydrous α -terpinol에 천천히 섞어서 균질한 혼합물을 형성시켰다. 이 과정에서 terpinol을 조금씩 첨가하여 원하는 점도를 맞추고 3-roll milling으로 마무리하여 적정 조건의 페이스트를 제조하였다.

위와 같은 방법으로 제조된 페이스트는 F-doped SnO₂ (FTO) 전도성 유리기판 (%T \approx 80%, Rs \approx 14 Ω/\square) 위에 스크린 프린팅 방법으로 막을 형성하였다. FTO 기판 위에 형성된 TiO₂ 막은 슬러리에 포함된 유기물을 제거하기 위해 air 분위기에서 5 $^{\circ}$ C/분의 승온율로 250 $^{\circ}$ C까지 올린 후 30분 동안 열처리되었고, 입자 사이의 necking 형성을 위해 350 $^{\circ}$ C \sim 550 $^{\circ}$ C 까지 50 $^{\circ}$ C 간격으로 1시간동안 소결처리 하였다. 소결된 TiO₂ 막은 RuL₂ (NCS)₂ [L=2,2'-bipyridy-4,4'-dicarboxylic

acid] (N3) 염료에 24 시간동안 침지시켜 염료를 표면에 흡착 시킨 후 전기도금 된 상대전극과 샌드위치형으로 접합하여 그림 2와 같은 모양으로 태양전지를 형성하였다.

전기도금된 Pt 상대전극의 제조 조건은 다음과 같다. 우선, 0.002 mol H₂PtCl₆ 수용액을 만든 후, 3 cm \times 3 cm 백금판과 FTO 기판을 각각 양극 및 음극으로 하고, 10 mA의 전류를 3초간 흘려 FTO 기판 위에 Pt 막을 형성시켰다.

2.2 특성측정

형성된 막의 구조적 특성은 Atomic force microscopy (AFM, model XE-100; PSIA)을 사용하여 조사하였으며, 제조된 전지의 단락전류 (short-circuit photocurrent, I_{sc})와 개방전압 (open-circuit voltage, V_{oc})은 Xe 백색광과 AM 1.5 filter

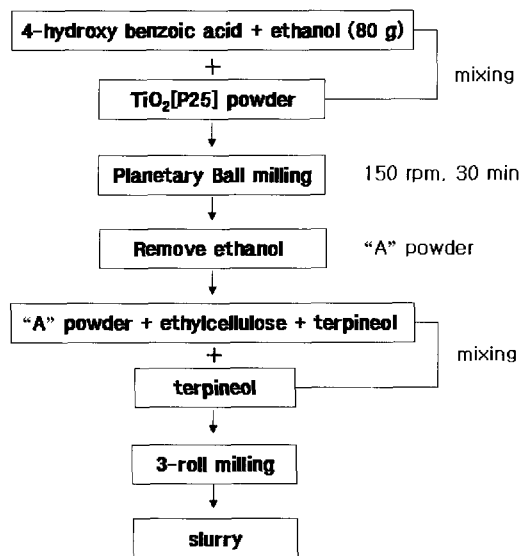


그림 1. 슬러리 제조 공정도.

Fig. 1. The schematic diagram of experimental procedure for fabrication the slurry.

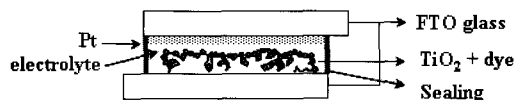


그림 2. 염료감응형 태양전지의 구조.

Fig. 2. Schematic diagram of dye-sensitized solar cell.

로 구성된 solar simulator와 Keithley 2400 source meter로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

앞면 전극(front electrode)으로서 350~550 °C 온도 범위에서 50 °C 간격으로 한 시간 동안 열처리된 TiO₂ 막을 사용하여 제조된 염료감응형 태양전지의 전형적인 J-V 그래프를 그림 3에 나타내었다.

주어진 열처리 온도 조건에 따른 특성 평가 결과, 450 °C 이하에서 열처리된 TiO₂ 전극을 가진 DSSCs의 경우, 개방전압은 약 0.5~0.55 V 이었고, 단락전류밀도는 약 1.2~1.4 mA/cm²의 값을 나타내었다. 500 °C의 경우 개방전압은 약 0.6 V 이었고, 단락전류밀도는 약 1.3 mA/cm² 였다. 마지막으로, 550 °C의 경우는 약 0.69 V의 개방전압, 약 1.05 mA/cm²의 단락전류밀도를 가지는 것으로 나타났다. 이와 같은 개방전압 및 단락전류밀도를 갖는 DSSCs의 FF 및 E_{ff}를 계산하여 표 1에 나타내었다. 그림 3과 표 1에서 나타난 것과 같이, 450 °C 이하의 온도에서는 상대적으로 개방전압 값이 낮고 단락전류밀도 값이 높으며, FF가 떨어진다. 이에 비해 열처리 온도가 500 °C 이상으로 높아지면, 개방전압 값이 증가하고 단락전류 값이 소폭 감소하는 경향을 나타내면서 FF는 향상됨을 확인할 수 있다.

위와 같은 결과로부터, TiO₂ 막의 소결 정도가 DSSCs의 FF 및 E_{ff} 값의 변화에 중요하게 작용함을 알 수 있다.

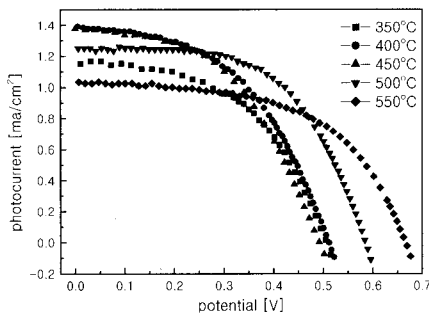


그림 3. 소결 온도 변화에 따른 염료감응형 태양전지의 J-V 그래프

Fig. 3. J-V curves of the dye-sensitized solar cells(DSSCs) with TiO₂ films sintered at different temperature; light intensity= 5 mW/cm².

DSSCs의 성능 지표인 FF와 E_{ff}의 값을 결정하는 측정 변수인 단락 전류와 개방 전압의 경우, 단락 전류값은 흡착된 염료의 양에 의해 크게 좌우되므로 표면적의 크기에 비례하고, 개방전압 값은 TiO₂ 전극막의 소결도에 비례하여 결정된다.

일반적으로, 소결도가 높으면 입자간 link 특성이 좋아지고 표면적은 감소하는 반면, 소결도가 낮으면 link는 약하나 표면적은 넓다. 따라서, 개방전압값을 높이기 위해 소결 온도를 증가시키면 단락전류값이 줄어들고, 단락전류 값을 높이기 위해 소결 온도를 낮추면 개방전압 값이 작아지게 되어 전압값과 전류값 사이 모순된 현상(counter effect)이 나타나게 된다. 그러므로, counter effect를 최소화하여 최고 E_{ff} 및 FF를 얻기 위한 적정 소결 조건을 찾는 연구가 중요하다.

이에, 본 연구에서는 이러한 현상을 이해하기 위한 방법으로, 열처리된 TiO₂ 막의 표면을 AFM을 이용하여 관찰하였으며, 결과를 그림 4에 나타내고 J-V 특성과 비교하였다.

AFM 결과에서 확인할 수 있듯이, TiO₂ 막의 소결 온도가 달라짐에 따라 입자의 크기, 기공의 크기와 분포 및 입자의 응집(agglomeration) 정도가 달라짐을 알 수 있으며, 이러한 현상은 입자간 necking과 밀접한 연관성을 가진다.

그림 4(a)에서 보이는 것과 같이 열처리 온도가 상대적으로 낮은 경우, 입자 크기는 작고 necking이 제대로 이루어지지 않아 기공이 많다. 이에 비해, 그림 4(b) 그리고 (c)에서 나타나듯, 열처리 온도가 높아지면서 입자의 크기가 커지고 작은 기공은

표 1. 염료감응형 태양전지의 TiO₂ 소결 온도 변화에 따른 FF 및 효율.

Table 1. Dependence of Fill-Factor and Efficiency of DSSCs on sintering temperature of the TiO₂ films.

소결온도	Fill Factor	Efficiency [%]
350 °C	0.44	4.7
400 °C	0.49	7.0
450 °C	0.52	7.1
500 °C	0.58	8.5
550 °C	0.56	7.7

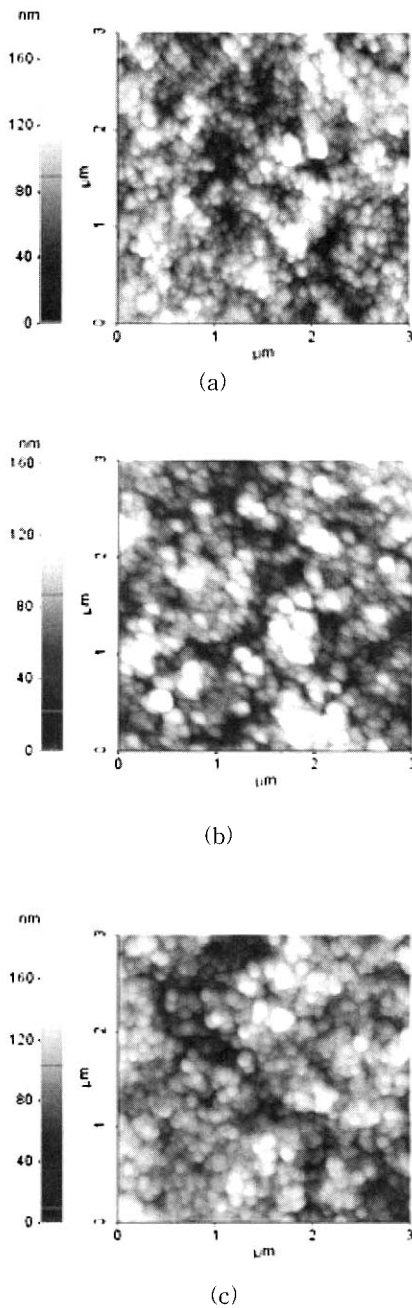


그림 4. 소결 온도 변화에 따른 TiO₂ 막의 AFM 표면 형상.

Fig. 4. AFM images of TiO₂ films sintered at different temperatures; (a) 350 °C, (b) 450 °C, and (c) 550 °C.

큰 기공에 흡수되어 사라지게 되면서, 입자간 응집 현상이 눈에 띄게 나타남을 확인 할 수 있다. 또한 그림 4의 흐름으로부터, 550 °C 이상의 더 높은 온도에서 열처리하게 되면 과잉응집 (over agglomeration)이 일어나게 되어 태양전지의 특성을 저하시키는 요인으로 작용할 것으로 사료되어 진다.

그림 4에 나타난 TiO₂ 표면의 형태적 특성과 DSSCs의 전기적 특성 변화와의 관계를 이해하기 위해 TiO₂ 표면에서의 에너지 준위 모식도를 도입하여 설명을 시도하였으며, 그림 5에 나타내었다. 그림 5의 모식도에서는, 이해를 쉽게 하기 위해 염료의 에너지 준위는 배제하였다.

그림 5(a)에 나타난 것과 같이, DSSCs의 개방 전압 값은 TiO₂ 전극의 전도대 최하단 (conduction band edge, CBE)과 전해질(I_3^-/I^-)의 산화·환원 준위(redox level, R_e)의 차이에 의해 결정된다[4]. TiO₂ 전극은 항상 표면의 구조와 연관된 표면 준위가 존재하고, 이를 통하여 carrier 전자가 이동함으로써 전도가 이루어진다. 이에 따라, 실질적으로 개방전압을 결정하는 전도대 최하단은 표면 준위까지 하강하게 된다[3,5].

이와 같이, TiO₂ 표면의 상태 준위와 표면 형상을 비교하여 설명함으로써, 그림 3에 나타난 J-V 특성 변화를 설명 할 수 있다.

그림 5(b)의 저온 소결의 경우, TiO₂ 전극의 표면적이 매우 크기 때문에 이에 따라 표면 상태 밀도도 커지게 되어 전도대 최하단이 하강하게 되고, 결국 개방전압의 감소를 초래하게 된다. 반면, 넓은 표면적으로 염료의 흡착량이 많아지게 되고 이에 따라 입사광의 흡수량이 증가하게 되어 단락전류 밀도는 증가하여 나타나는 것으로 사료되어 진다. 그림 5(c)의 고온 소결의 경우는, TiO₂ 전극의 표면적의 감소로 표면 상태 밀도가 낮아지게 되어 개방전압의 감소 효과가 작게 나타난다. 그러나 과잉응집 현상으로 표면적이 감소하여 염료 흡착량이 줄어들고, 이에 따라 입사광의 흡수량 또한 감소하게 되어 결국 단락전류 값의 감소를 초래하는 것으로 예측된다.

이와 같이, 표면 상태 밀도는 염료가 빛을 흡수하여 생성된 carrier 전자의 이동 경로로서 중요한 역할을 하며 에너지 변환 효율에 직접적으로 작용함으로, 적정량의 표면 에너지 밀도를 유지시킬 수 있는 TiO₂ 전극의 소결 조건이 중요함을 알 수 있다.

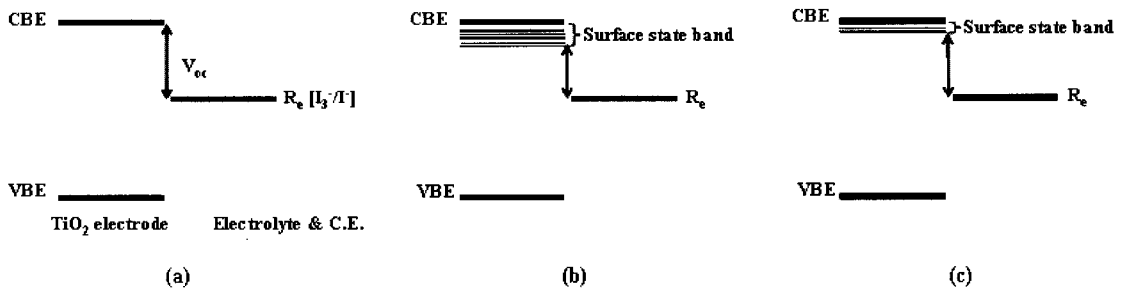


그림 5. TiO_2 전극표면에서의 에너지 준위 모식도.

Fig. 5. Schematic representation of the energy states on the TiO_2 electrode surface; (b) low-temperature sintering and (c) high-temperature sintering. : CBE=conduction band edge, VBE=valence band edge, Re=redox level and C.E.=counter electrode.

이상으로부터, 본 연구실에서 α -terpinol과 P25 나노 분말을 이용하여 제조한 유계 TiO_2 paste를 DSSCs의 앞면 전극으로 적용하기 위한 최적의 necking, pore 및 입자 크기 등의 조건을 가지는 온도는 약 500°C 이며, 이때 최고 효율을 나타냄을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 중요 구성요소 중의 하나인 TiO_2 반도체 전극의 소결온도 조건을 달리하여 전지를 제조한 후, 전극의 소결 온도조건에 의한 소결도 변화에 따른 태양전지 특성을 비교·평가하였다. 또한 AFM을 통해 얻은 표면 형상으로부터 입자 사이 necking, pore 그리고 입자 크기 등을 비교하여 우리가 제조한 유계 TiO_2 paste를 사용하여 제조한 전극의 적정 열처리 온도를 제시하였다.

염료감응형 태양전지의 특성을 정량적으로 평가하기 위해 개방전압과 단락전류 등의 전기적 특성을 측정하여 FF와 E_{ff} 를 계산해보고, 이를 AFM을 통해 얻은 표면 형상과 TiO_2 전극의 표면 준위 모식도를 적용하여 설명하였다.

실험 결과, 500°C 아래의 저온 소결의 경우 낮은 소결도에 의한 낮은 개방전압 등의 영향으로 상대적으로 저조한 E_{ff} 값을 나타내었다. 이에 반해, 500°C 보다 높은 고온 소결의 경우는 높은 소결도로 인한 상대적으로 높은 개방 전압 등으로 개선된 E_{ff} 특성을 보였으며, 두 경우 모두 FF는 낮은 경향을 보였다.

그러나, 500°C 에서 소결된 전극을 이용하여 제

조된 DSSC의 경우는 단락전압과 개방전류가 상호 보완된 적절한 값을 가져 개선된 FF와 E_{ff} 를 나타내었다. 이와 같은 특성은 TiO_2 표면에서의 에너지 준위 모식도와 표면 형상을 비교하여 설명할 수 있었다.

결론적으로, 전반적인 결과를 종합해 볼 때, 우리가 제조한 유계 P25 TiO_2 막을 태양전지의 앞면 전극으로 적용한 DSSC가 최고의 E_{ff} 및 FF를 가지는 온도는 약 500°C 로 판단된다.

참고 문헌

- [1] 김현주, 이동운, 구보근, 이원재, 송재성, 이대열, "염료감응형 태양전지의 상대전극 재료로서 탄소나노튜브의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 10호, p. 1090, 2004.
- [2] 구보근, 이동운, 김현주, 이원재, 송재성, "스핀 코팅법에 의해 제조되어진 나노다공질 TiO_2 전극막을 이용한 염료감응형 태양전지", 전기전자재료학회논문지, 17권, 9호, p. 1001, 2004.
- [3] D. Y. Lee, W. J. Lee, J. S. Song, J. H. Koh, and Y. S. Kim, "Electronic surface state of TiO_2 electrode doped with transition metals, studied with cluster model and DV-Xa method", Computational Materials Science, Vol. 30, p. 383, 2004.
- [4] Michael Gratzel, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol. 8, p. 171, 2000.
- [5] Rudiger Memming, "Semiconductor Electrochemistry", WILEY-VCH, p. 319, 2000.