

염기성 촉매제를 이용한 염료감응 태양전지의 효율에 관한 연구

기현철¹, 정행윤^{1,2}, 구할본^{2,a}

¹ 한국광기술원 광융합시스템연구센터

² 전남대학교 전기공학과

A Study on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cell Employing TiO₂ Photoelectrode Synthesized Using Basic Catalyst

Hyun-Chul Ki¹, Haeng-Yun Jung^{1,2}, and Hal-Bon Gu^{2,a}

¹ Photonics Fusion System Research Center Researcher, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 500-779, Korea

² Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received August 2, 2013; Revised August 7, 2013; Accepted September 17, 2013)

Abstract: In this study, the influence of electrochemical properties by mixing Tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) and ammonium hydroxide (NH₄OH) electrode on the dssc. The titanias were prepared using a sol-gel method by mixing Tetrabutylammonium hydroxide and Ammonium hydroxide. The TiO₂ nanopowder prepared by sol-gel method, and to improve the distributed properties of TiO₂ nanopowder, the TBAOH and NH₄OH was added. The I-V values of cells show that the Tetrabutylammonium has 6.51% efficiency.

Keywords: Dye sensitized solar cell, Basic catalyst, Sol-gel

1. 서론

화석연료의 고갈과 환경문제를 해결하기 위하여 인류는 새로운 에너지원의 개발이 필요하다. 이러한 새로운 에너지원 중에 1970년대에 연구되어 개발된 원자력은 석탄, 석유 등 화석연료 다음으로 에너지 생산량이 가장 높은 에너지원이다. 그러나 원자력은 2011년 3월 11일 일본 후쿠시마 저역을 강타한 진도 9.0의 지진과 해일로 인해 원자력 발전소가 붕괴되면

서, 일본을 비롯하여 주변 국가 그리고 인류 및 자연 환경에 막대한 영향을 미치고 있다 [1].

친환경 에너지원으로 각광받고 있는 신재생에너지는 태양열, 태양광, 풍력, 바이오 매스, 수력, 지열, 해양에너지, 폐기물 에너지 등 8개 분야의 재생에너지와 연료전지, 석탄액화/가스화, 수소에너지 등 3개 분야의 신에너지로 구분된다 [2]. 태양전지 분야에서는 실리콘 태양전지의 대안으로서 차세대 태양전지가 거론되는 가운데 염료감응 태양전지가 큰 관심을 갖고 있다. 염료감응 태양전지는 1991년 스위스 로잔에 있는 Ecole Polytechnique Federale의 Gratzel 교수의 연구팀에 의해 광전변환효율 7.1%가 보고되면서 알려졌으며 이에 따라 Gratzel 전지라고 부르기도 한다 [3,4].

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

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.

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.

염료감응 태양전지는 식물의 광합성 원리를 응용한 태양전지로 금속산화물 표면에 염료 흡착되어 광전기 화학적 반응에 의해 전기를 생산하는 것을 기본으로 한다. 염료감응 태양전지 광전극은 전도성 기판 위에 나노 크기의 산화물 반도체이며, 주로 사용되는 물질로는 TiO_2 , ZnO 등이 있다. 보통 TiO_2 의 합성 시 나노분말의 분산을 위해 산성 용액을 이용한다. 하지만 산성 용액을 이용할 경우 TiO_2 상 변이가 빨라지게 되므로 아나타제 상에서 루타일 상으로의 변이가 많아지게 된다 [5].

본 연구는 졸겔법으로 TiO_2 합성 과정 중 상 변이를 억제하기 위하여 염기성 촉매 성분으로 TBAOH와 암모니아수를 이용하였다. 특히, TBAOH는 TiO_2 입자의 합성 초기 과정에서 입자의 크기를 억제, TiO_2 입자 형성 시 루타일 상으로 변화하는 것을 방지하여 결정성이 우수한 아나타제 상을 형성, 그리고 분산 특성이 우수한 TiO_2 분말을 제조하는 역할을 한다 [6]. 제조된 TiO_2 나노 분말을 이용하여 광전극을 제조하였으며, 염료감응 태양전지에 적용하여 특성 분석을 하였다.

2. 실험 방법

2.1 졸-겔 방법에서의 TiO_2 합성

TiO_2 졸은 TTIP (titanium tetra-isopropoxide, 99.9%, Sigma aldrich sa)와 증류수를 50°C로 설정한 반응조를 사용하여 300 rpm에서 혼합하고, 동시에 염산 (sigma aldrich Co.)을 첨가하였다. 30분 교반 후 각각 TBAOH와 암모니아수 염기성 촉매제를 첨가할 경우 TTIP를 가수분해하면 높은 음전하를 띄고 있는 콜로이드 입자를 생산할 수 있고, 염기성 촉매제를 흡착함으로써 과잉 전하에 의해 부분적으로 균형을 맞출 수 있다 [7,8]. 형성된 졸은 120°C의 공기 분위기에서 28시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 아게이트 몰탈 (agate-mortar, 막자사발)로 분쇄하였다.

2.2 TiO_2 페이스트 제조

염료감응 태양전지의 광전극용 TiO_2 페이스트는 졸-겔법으로 합성한 TiO_2 나노분말을 용매로는 증류수, 증점제로는 아세틸 아세톤 (acetylacetone 99.6%, sigma

aldrich Co.)와 바인더로 하이드록시프로필 셀룰로즈 (sigma aldrich Co.)를 0.7 g으로 하여 제조하였다. TiO_2 페이스트는 페이스트 믹서 (PDM-300, DAE HWA TECH, Korea)를 이용하여 1,250 rpm으로 하여 제조하였다.

2.3 염료감응 태양전지 제작

광전극은 제조한 TiO_2 페이스트를 닥터블레이드 방법을 이용하여 가로 0.5 cm, 세로 0.5 cm (면적: 0.25 cm^2)로 세척한 투명전도성 FTO (fluorine-doped tin oxide, 8 Ω/sq , Pilkington) 기판에 코팅하고 450°C에서 30분 동안 열처리하여 제작하였다.

본 실험에서 사용한 염료는 붉은색 계열의 N719(Ruthenizer 535 bis-TBA, CIS-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) bis(tetrabutyl ammonium) 염료이다. N719 염료는 에탄올 용매에 0.5 mM로 12시간 동안 용해하여 제조되었다. 제조한 염료 용액에 열처리한 광전극을 4시간 동안 흡착시켜 제작하였다. 염료감응 태양전지용 상대전극은 백금 촉매 졸 (Pt catalysts sol, Solaronix, Switzerland)을 닥터블레이드 방법으로 0.5 cm × 0.5 cm (면적: 0.25 cm^2) 면적으로 하여 FTO 기판에 코팅하였다. 코팅한 상대전극은 450°C에서 30분 동안 열처리하여 제작하였다. 염료감응 태양전지는 준비한 광전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하여 제작하였다.

본 연구에서 사용한 전해질은 $\text{I}^- \text{I}_3^-$ 의 산화/환원 중으로 3-methoxy propionitrile (99%, WaKo) 10ml 용매에 옥화리튬 (lithium iodide, 99.9%, sigma aldrich), 아이오딘 (iodine, 99.99%, sigma aldrich), DMP II (Solaronix, USA) 및 4-tert-butyl pyridine (sigma aldrich)을 각각 0.5, 0.05, 0.6 및 0.5 M의 비율로 하여 12시간 동안 교반하여 제작하였다.

2.4 TiO_2 및 염료감응 태양전지 특성 측정

제작된 TiO_2 광전극의 표면은 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan)을 통해 분석되었다.

졸-겔법으로 합성한 TiO_2 나노 분말의 결정성 및 결정구조는 X-선 회절분석기 (high resolution X-ray diffractometer, XRD,)로 측정하였다. 측정 주사 범위 (= 2θ)는 10~80°이고, 주사 속도는 5 /min이다. X-선의

Ni-filter로 단색화 시킨 $CuK\alpha$ 선으로 측정하였다.

제작된 염료감응 태양전지는 내부 임피던스 분석기 (impedance spectroscopy, IM6, Zahner electric, USA)를 이용하여 진폭은 5 mVrms, 주파수는 1 MHz ~ 100 mHz로 변화시키면서 1 sun 조건의 1,000 W 제논 램프와 AM 1.5 G 필터가 장착된 광원 하에서 측정하였다.

염료감응 태양전지의 개방전압 (V_{oc}), 전류밀도 (J_{sc}), fill factor (FF) 및 광전 변환효율 (η)은 1,000 W Xenon 램프와 AM 1.5 G 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템 (solar simulator system, Polaronix K201, McScience, Korea)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 (a) 암모니아수와 (b) TBAOH를 각각 졸-겔법으로 합성한 TiO_2 박막의 표면 형상을 나타내었다. FE-SEM으로 TiO_2 의 입자 크기를 측정한 결과 (a)의 입자 크기는 약 24~29 nm의 크기를 보이며 (b)의 입자 크기는 약 20~24 nm의 크기를 보인다. 이는 염기성 촉매제는 TiO_2 의 성장억제를 하는 역할을 하며 (a)의 암모니아수 보다 (b)의 TBAOH가 TiO_2 의 입자 성장을 더 억제하는 역할을 하는 것으로 생각된다.

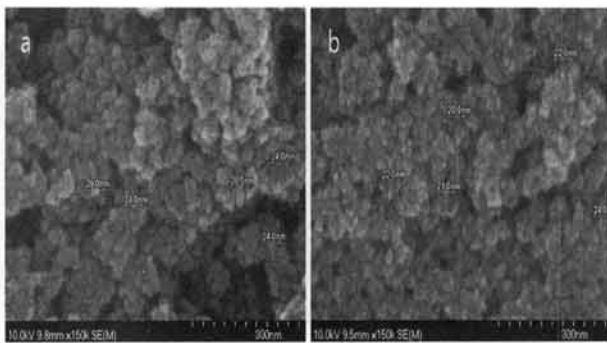


Fig. 1. FE-SEM image of the TiO_2 electrodes (a) NH_4OH and (b) TBAOH sol-gel method.

그림 2는 암모니아수와 TBAOH를 각각 졸-겔법으로 합성한 TiO_2 에 대한 결정구조를 XRD를 통해 분석한 결과를 나타낸다. 암모니아수를 첨가한 TiO_2 나노분말은 아나타제상과 루타일상의 피크가 함께 나타났고, TBAOH를 첨가하여 합성한 TiO_2 는 모든 피크가 아나타제상으로 나타났다. 여기서 평균 결정 크기

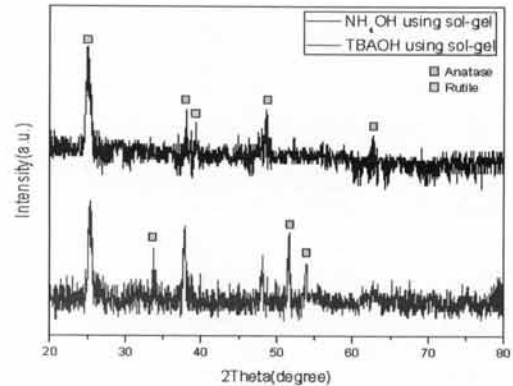


Fig. 2. XRD peak of NH_4OH and TBAOH sol-gel method TiO_2 .

P는 Scherrer의 방정식 [9]와 함께 암모니아수 첨가한 TiO_2 는 $2\theta = 25.0, 39.3^\circ$ 에서의 피크를 사용하여 추정하였고, TBAOH를 첨가한 TiO_2 는 25.3° 에서의 피크를 사용하여 추정하였다.

$$P = k\lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (1)$$

여기서 k (k = 0.89 또는 1)는 상수이며, 결정학적 면과 형을 포함하여 여러 측면과 관련되어 있으며, β 는 라디안 반사의 반 최대 강도의 전체 폭을 나타내며, θ 는 브래그 (Bragg)의 각도이며, 그리고 λ ($\lambda_{CuK\alpha}$)는 X-선 방사선의 파장을 나타낸다. 암모니아를 첨가한 TiO_2 의 계산된 값의 TiO_2 입자 사이즈는 25.0° 일 때 26.3 nm와 39.3° 일 때 59 nm로 계산되었고, TBAOH를 첨가한 TiO_2 는 25.3° 일 때 23.4 nm 나타났다.

그림 3은 각각 암모니아수와 TBAOH를 첨가한 졸-겔법으로 제조한 염료감응 태양전지의 임피던스 측정 결과를 나타낸다. TBAOH를 첨가한 것이 암모니아수를 첨가한 것에 비해 TiO_2 /전해질 계면에서 나타나는 저항 R2가 감소되는 것을 확인할 수 있었다. TBAOH를 첨가한 R2 저항이 약 13 Ω 으로 나타났고, R2는 TiO_2 에 주입된 전자가 전해질의 I_3^- 로 재결합이 일어나는 TiO_2 /염료/전해질 계면에서 나타나는 저항이다 [10]. R2 반원의 크기를 비교해보면 TBAOH의 크기가 암모니아수를 첨가한 시료보다 작은 것을 확인하였다. 이는 TBAOH의 효과로서 전자의 재결합 현상을 감소시켜 전달되는 전자의 양, 즉 전지 내의 전자 이동이 증가하기 때문에 TiO_2 /염료/전해질 계면에서의 저항이 감소되는 것으로 판단된다 [11].

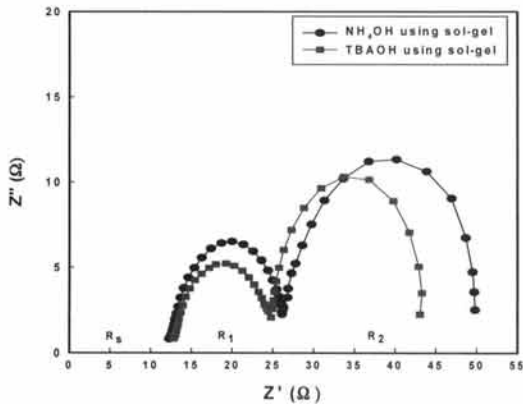


Fig. 3. Impedance of dye-sensitized solar cells with NH4OH and TBAOH sol-gel method.

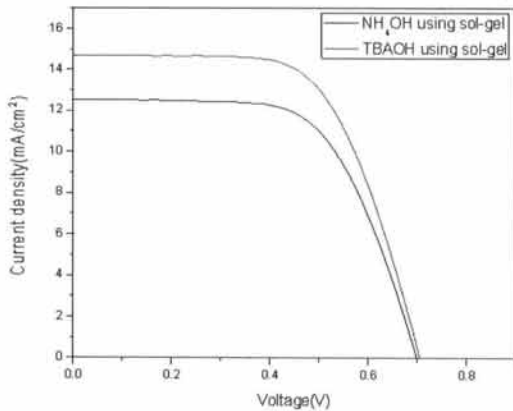


Fig. 4. Photocurrent density-voltage curve of NH4OH and TBAOH sol-gel method.

또한 TBAOH를 첨가한 경우 R2의 변화는 TiO₂ 입자에 대한 염료 분자의 흡착 상태와 밀접한 관계가 되어 있으며, 암모니아수를 첨가한 시료와 비교하여 R2값이 낮기 때문에 Voc가 높게 나왔다고 판단된다 [12].

그림 4는 암모니아수를 첨가한 염료감응 태양전지와 TBAOH를 첨가한 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선을 나타내었다. TBAOH를 첨가한 염료감응 태양전지가 암모니아수를 첨가한 염료감응 태양전지보다 전체적인 특성에서 모두 높았고, 이는 앞의 FE-SEM, 임피던스 부분에서 언급 했듯이 TiO₂의 입자 크기가 암모니아수를 첨가한 TiO₂에 비해 더 작아 비표면적 또한 클 것으로 예상되고, 그로 인해 염료의 흡착 또한 더욱 잘 되었을 것이라 생각된다 [13].

Table 1. Photocurrent density-voltage data of NH4OH and TBAOH.

Sample	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	Fill factor(%)	Efficiency(%)
NH4OH	0.698	12.51	62.76	5.48
TBAOH	0.706	14.65	62.78	6.50

또한 임피던스에서 나타났듯이 R1과 R2의 저항 또한 암모니아수를 첨가한 염료감응 태양전지 보다 저항이 작아 전자 확산 속도가 빨라지고 따라서 염료의 흡착량이 증가되어 염료가 광 에너지를 흡수하여 생성되는 전자의 확산이 향상되었을 것이라 생각된다. 이는 산화물 반도체의 전도대로 주입되는 전자의 양이 증가할수록 전자재결합 시간이 느려지고 저항 R2가 감소한다는 것을 의미하며 이로 인해 전류밀도와 광전변환 효율에도 크게 향상된 것으로 생각된다.

표 2에서는 전압-전류 곡선 데이터를 나타내었다. TBAOH를 첨가한 경우 V_{oc}, J_{sc} FF 및 η은 각각 0.706 V, 14.65 mA/cm², 62.78% 및 6.50%로 가장 좋은 효율 특성을 나타냈다.

4. 결론

졸-겔법을 이용하여 제조된 TiO₂의 입자 크기 및 결정상 특성을 측정하기 위하여 FE-SEM, XRD를 이용하였고, 염료감응 태양전지의 개방 전압, 전류밀도, fill factor 및 광전변환효율은 1,000 W 제논 아크 램프와 AM 1.5 G 필터가 장착된 solar simulator 시스템을 이용하여 전류-전압 곡선을 측정하였다. 측정 결과 TBAOH를 첨가하였을 때, Voc 0.706 V, Jsc 14.65 mA/cm², fill factor 62.78% efficiency 6.50% 특성 결과를 얻었다, 그리고, 암모니아수를 첨가하였을 때, Voc 0.698 V, Jsc 12.51 mA/cm², fill factor 62.76% efficiency 5.48% 특성의 결과를 얻었다. 본 연구 결과 TBAOH를 첨가하였을 때 염료감응형 태양전지의 효율이 암모니아수를 첨가했을 때 보다 1.13%로 높게 측정되었다. 효율의 차이는 입자 사이즈에 따른 입자상에 변이 형태 때문이라고 판단되며, 그 만큼 내부 저항이 줄어들어 광전변환효율에 크게 기여한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 지식경제부 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20113030010050).

REFERENCES

- [1] Department of Nuclear and Quantum Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology, "Japan Fukushima Nuclear Disaster: Progress and Impact, and Lessons", 4, 18 (2011).
- [2] Peter Lindemann and D.Sc, *The World of Free Energy* (March, 2001).
- [3] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [4] M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 44 (2005).
- [5] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, and H. Keppner, *Science*, 285, 692 (1999).
- [6] P. D. Cozzoli, *JACS*, 125, 14539 (2003).
- [7] N. C. Jeong, O. K. Farha, and J. T. Hupp, *Langmuir*, 27, 1996 (2011).
- [8] J. Kim, Y. J. Chai, S. Y. Lee, and W. I. Lee, *Langmuir*, 23, 9567 (2007).
- [9] J. Xu, Q. Xiong, G. J. Liang, X. L. Shen, H. T. Zhou, and W. L. Xu, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.*, 856 (2009).
- [10] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, and L. Han, *J. Photochem. Photobio. A:Chem.*, 182, 296 (2006).
- [11] S. K. Lee, E. Y. Jeong, J. S. Im, and Y. S. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, 49, 175 (2011).
- [12] Y. Ogomi, S. Sakaguchi, T. Kado, M. Kono, Y. Yamaguchi, and S. Hayase, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, A2294 (2006).
- [13] V. Dhas, S. Agarkar, A. Rana, B. Hannover, R. Banerjee, and S. Ogale, 85, 1213 (2011).