

저온소성 TiO₂ 페이스트를 이용한 염료감응 태양전지의 특성 연구

정유라¹, En Mei Jin¹, 구할본^{1,a}

¹ 전남대학교 전기공학과

Study of the Characteristics of Low-Temperature Prepared TiO₂ Paste for Dye-sensitized Solar Cells

You-Ra Jung¹, En Mei Jin¹, and Hal-Bon Gu^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received April 20, 2013; Revised April 24, 2013; Accepted April 24, 2013)

Abstract: In this paper, we have developed a low temperature process to make two type of paste by using TiO₂ nanoparticles(P25). The interconnections between substrate and TiO₂ films or link between particles of free-binder paste(FP1, FP2, FP3) is very poor. Therefore, the Titanium(IV) isopropoxide was added to the TP paste to improve the interconnection. Electron transport time (τ_e) and recombination time (τ_r) are analyzed by IMPS (intensity-modulated photocurrent spectroscopy) and IMVS(Intensity-modulated photovoltage spectroscopy). In the results, τ_e of TP paste based DSSCs (about 4.3×10^{-3}) is faster than other samples. τ_r is longer from 2.7×10^{-2} s of FP2 to 3.0×10^{-2} s of TP. A solar conversion efficiency (DSSCs) of TP is 3.54% for an incident solar energy of 100 mW cm^{-2} (meanwhile, 2.70% for DSSCs with FP2). The conversion efficiency is increased by 1.3 times.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, Low temperature, Electron transport, Electron recombination, Solar conversion efficiency

1. 서 론

염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 광합성 원리를 이용한 고효율 광전기화학적 태양전지이다. 염료감응 태양전지는 주로 염료가 흡착된 TiO₂ 산화물반도체를 이용한 광전극, 백금이 코팅된 상대전극 및 전해질로 구성되어 있다 [1,2].

염료감응 태양전지는 제조면에서 기타 박막형 태양전지에 비해 제작이 간단하고 저가이다. 또한, 낮은 입사각도에서도 빛을 잘 흡수하여 태양광의 산란광이나 옥내 확산광도에서도 작동이 가능하여 빛의 이용률이 매우 우수하다 [3].

한편 염료감응 태양전지는 장기수명이 확보되지 않고 밀봉 부실에 의한 전해액의 휘발과 누액현상으로 상품화가 어렵다 [4]. 최근에는 투명 전도성 유리기관 (fluorine-doped tin oxide, FTO)을 이용한 염료감응 태양전지에서부터 금속이나 전도성 플라스틱의 염료감응 태양전지 개발까지 활발히 진행되고 있다. 플라스틱 등 유연성이 있는 염료감응 태양전지는 FTO 기관을 사용한 것과 달리 주로 휴대형 등 안전성과 경

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

량성이 요구되는 분야에 주로 응용된다 [5,6]. 금속을 이용한 유연성 태양전지는 사용하는 Γ/I_3^- 전해질에 부식이 쉽고 투명성이 없다. 플라스틱 염료감응 태양전지는 주로 PET (polyethylene terephthalate)와 PEN (polyethylene naphthalate) 기판을 많이 사용하고 있다. PET와 PEN 등 플라스틱 기판은 플라스틱 특성으로 인해 주로 150°C 이하의 낮은 온도에서 소성이 필요하다 [7]. Pichot 등은 free-binder 나노 결정 TiO_2 페이스트를 소성 과정 없이 제조하여 1.2%의 광전변환효율을 얻었다 [8]. Zhang 등은 수열합성법으로 제조한 TiO_2 를 플라스틱 염료감응 태양전지의 전극으로 제조하여 3.3%의 광전변환효율을 나타내었다 [9]. Matthews 등은 소성 방법의 대안으로 유리전극에 TiO_2 입자를 전기영동 증착방법으로 코팅을 시도하였다 [10]. 그러나 저온에서의 TiO_2 페이스트의 소성은 TiO_2 박막과 기판의 접착 그리고 TiO_2 입자간의 네트워크가 좋지 않아 전자의 흐름을 방해한다 [11].

따라서 본 연구에서는 TiO_2 입자 간의 우수한 네트워크와 TiO_2 박막과 FTO 기판과의 접착 특성을 향상시키기 위하여 TiO_2 페이스트 제작 시 TTIP를 첨가하여 저온 소성용 TiO_2 페이스트를 제조 및 광전극에 이용함으로써 염료감응 태양전지의 전기 화학적 특성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 TiO_2 페이스트 제조

TiO_2 페이스트는 용매, 바인더 그리고 TiO_2 나노분말을 이용하여 점성이 있는 콜로이드 상태로 제작하는 것이 일반적이다. 그러나 페이스트에 사용되는 바인더는 300°C 이상의 고온에서 휘발이 가능하기 때문에 바인더가 있는 페이스트는 저온소성이 불가능하다. 따라서 본 실험에서 저온소성용 TiO_2 페이스트를 두 가지 방법으로 제조하였다.

Free-binder TiO_2 페이스트는 TiO_2 (Degussa P25) 나노 분말, 에탄올 (ethanol anhydrous, 99.8%, CARLO ERBA), 증류수, 아세틸 아세톤 (acetyl acetone, 99%, Sigma-Aldrich), Triton X-100 (DUKSAN, Japan)을 볼밀링기 (Planetary mono mill, Fritsch Pulverlsette-6, Germany)로 혼합하여 제조하였고 페이스트의 점도를 조절하기 위하여 에탄

올의 양을 각각 2, 3 및 4 ml로 첨가하였다. 제조된 TiO_2 페이스트를 각각 FP1, FP2, 및 FP3으로 명명하였다.

TiO_2 박막과 기판의 접착 특성 및 TiO_2 입자 간의 네트워크를 향상시키기 위하여 TiO_2 나노분말을 에탄올과 Titanium(IV) isopropoxide (TTIP, 99%, JUNSEI)를 사용하여 볼밀링기를 이용하여 제조하였다. 여기서 TTIP는 TiO_2 나노입자의 결합 전구체로 사용될 뿐만 아니라 TiO_2 페이스트의 점도를 향상시키고 볼밀링 과정과 소성 과정 중에 TiO_2 입자들이 생성되면서 입자 간의 네트워크와 기판과의 접착 특성을 향상시키는 역할을 한다. 여기서 제조된 TiO_2 페이스트를 TP로 명명하였다.

2.2 염료감응 태양전지 제작

광전극은 닥터블레이드 방법을 이용하여 투명전도성 FTO (8 Ωcm^2 , Pilkington) 기판에 가로 0.5 cm, 세로 0.5 cm (면적: 0.25 cm^2)로 코팅하여 150°C에서 4시간 동안 열처리하였다.

염료 용액은 붉은색 계열의 N719(Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) bis (Tetrabutyl ammonium) 염료이다. N719 염료를 에탄올에 0.5 mM로 12시간 동안 용해하여 제조한 염료용액에 열처리한 광전극을 4시간 동안 흡착시켰다.

염료감응 태양전지용 상대전극은 백금 촉매 졸(Pt catalysts sol, Solaronix, Switzerland)을 닥터블레이드 방법으로 TiO_2 광전극 보다 큰 면적으로 FTO 기판에 코팅하였다.

염료감응 태양전지는 준비한 광전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하였다. 전해질은 Γ/I_3^- 의 산화/환원 종으로 3-methoxy propionitrile (99%, WaKo) 10 ml 용매에 옥화리튬 (Lithium iodide, 99.9%, Aldrich), 아이오딘 (Iodine, 99.999%, Aldrich), DMP II (Solaronix, USA) 및 4-tert-butyl pyridine (Aldrich) 을 각각 0.5, 0.05, 0.6 및 0.5 M의 비율로 12시간 교반하였다.

2.3 분석 방법

FP1, FP2, FT3 및 TP 페이스트로 제작된 TiO_2 광전극의 단면과 표면의 형태학적 형상은 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope,

FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan)을 통해 분석되었다. FP1, FP2, FP3 및 TP 페이스트로 제작한 염료감응 태양전지의 전자전달 시간 (τ_e)과 전자재결합 시간 (τ_r)은 각각 IMPS (intensity-modulated photocurrent spectroscopy, Ivium Technologies, Netherlands)와 IMVS (intensity-modulated photovoltage spectroscopy, Ivium technologies, Netherlands)로 측정하였다. 전자주입 속도는 청색발광 다이오드 (465 nm)를 이용한 분광학적 방법으로 10% 모듈레이션 하에서 1,000~0.1 Hz의 주파수 및 개방회로 조건으로 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 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템 (solar simulator system, Polaronix K201, McScience, Korea)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 FP2와 TP로 제작한 TiO_2 박막과 기판 및 TiO_2 입자 간의 상호 연결은 그림 1의 FE-SEM 이미지에 나타내었다. FP2는 그림 1(a)와 (b)에서 나타내었고 (c)와 (d)는 TTIP를 이용한 TP로 제작한 TiO_2 박막을 나타내었다. FP2로 제작한 단면 이미지를 보면 FTO와 TiO_2 박막이 서로 분리된 것으로 나타났고 TiO_2 박막의 표면에는 크랙이 나타났다. 따라서 TiO_2 박막의 표면에 생긴 크랙과 FTO와 TiO_2 박막의 분리현상은 염료가 빛을 받아 생성된 전자들의 전달 특성이 저하되어 전기화학적 특성이 낮을 것으로 판단된다.

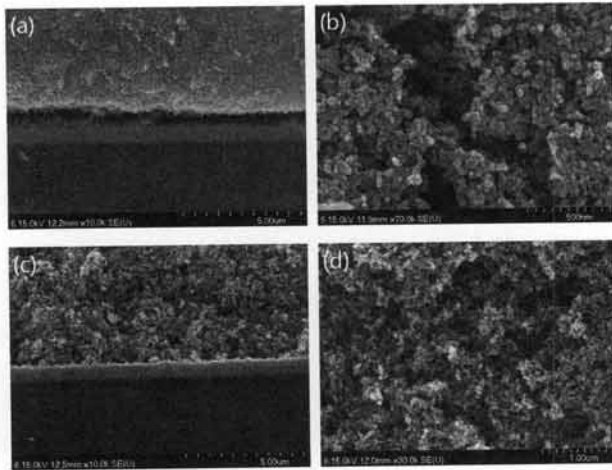


Fig. 1. FE-SEM image of (a) and (b) is FP2 based TiO_2 film, (c) and (d) is TP based TiO_2 film.

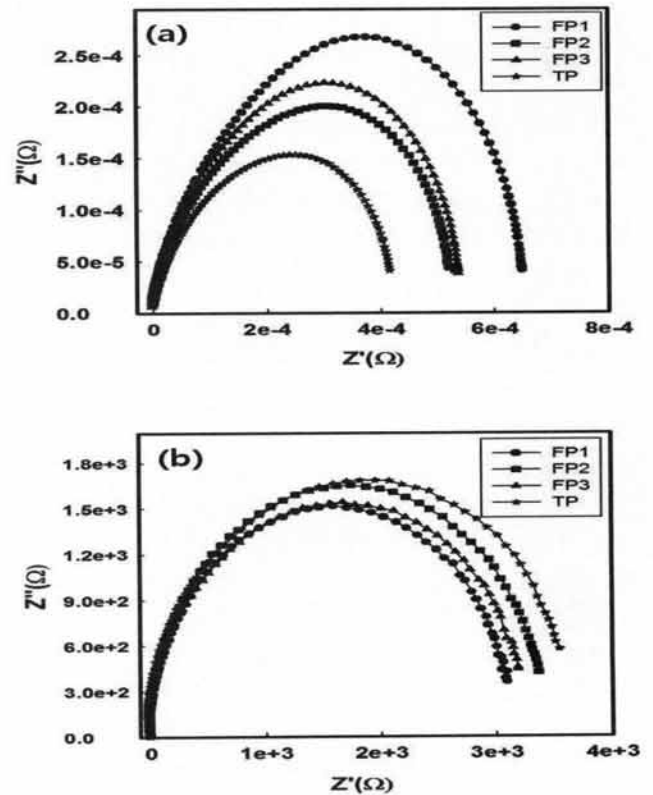


Fig. 2. IMPS(a) and IMVS(b) plots of FP1, FP2, FP3, and TP.

반면에 TP로 제작한 TiO_2 박막의 단면과 표면 그림 1(c),(d)에서는 크랙이 없고 기판과 접착 특성이 우수하므로 전자들의 이동이 원활하여 전기화학적 특성 특히 전류밀도가 높을 것으로 예상된다.

그림 2는 FP1, FP2, FP3 및 TP로 제작한 염료감응 태양전지의 IMPS와 IMVS를 측정된 결과이다. IMPS는 광 에너지에 의하여 염료분자에서 여기된 전자가 TiO_2 박막을 통과하여 투명 전도성 FTO 기판에 도달하는 평균시간을 의미하고 IMVS는 염료분자가 광 에너지를 흡수하여 여기된 전자가 전해질의 I_3^- 이온 또는 염료의 정공과 전자재결합 시간을 의미한다. IMPS의 결과에서 FP1의 반원의 크기가 가장 크고 TP의 반원의 크기가 가장 작게 나타났다. 그 결과 빛을 받아 여기된 전자가 투명 전도성 FTO 기판까지 이동하는 시간이 더 짧다는 것을 알 수 있다. TP는 FP1에 비해 IMPS의 최저점 주파수가 1.8배 정도 컸으며 FP1, FP2, FP3 및 TP 페이스트의 최저점 주

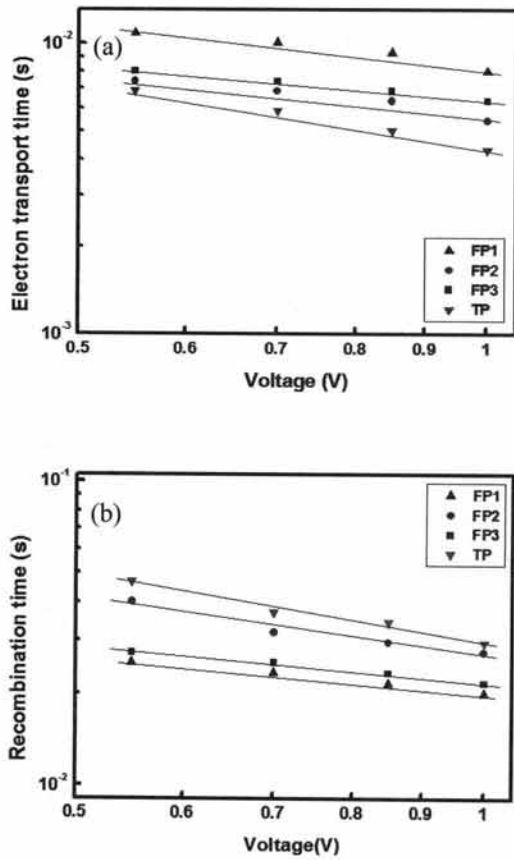


Fig. 3. τ_t (a), τ_r (b) of FP1, FP2, FP3, and TP.

파수는 각각 19.1, 29.3, 25.1 및 36.8 Hz로 나타났다.

IMVS의 측정결과를 그림 2(b)에 나타내었다. TTIP를 첨가한 TP의 반원의 크기가 TTIP를 첨가하지 않은 free-binder 페이스트에 비해 크게 나타났고 그 중에서 FP1의 반원이 가장 작게 나타났다. FP1, FP2, FP3 및 TP의 최저점 주파수는 각각 7.93, 5.83, 7.35 및 5.4 Hz로 나타났다.

IMPS와 IMVS의 결과를 이용하여 τ_t 과 τ_r 을 계산할 수 있고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. τ_t 과 τ_r 는 식 $\tau_t=1/(2\pi f_{max})$ 과 $\tau_r=1/(2\pi f_{min})$ 에 의해 계산되었고, f_{max} 와 f_{min} 은 측정된 IMPS와 IMVS의 최고점과 최저점의 주파수를 의미한다. 에탄올을 2, 3 및 4 ml를 첨가한 FP1, FP2 및 FP3를 이용한 염료감응 태양전지의 τ_t 은 각각 8.0×10^{-3} , 5.4×10^{-3} 및 6.3×10^{-3} s로 나타났고 τ_r 은 각각 2.0×10^{-2} , 2.7×10^{-2} 및 2.2×10^{-2} s로 나타났다. TP를 이용한 염료감응 태양전지의 τ_t 과 τ_r 은 각

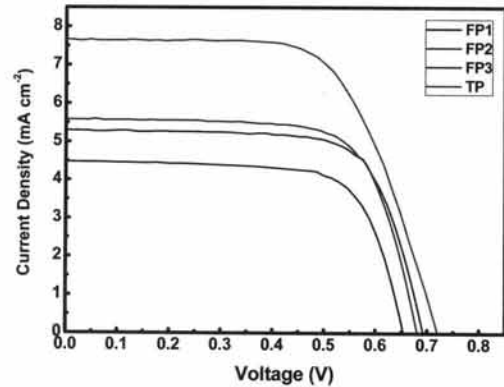


Fig. 4. Photocurrent density-voltage curve of FP1, FP2, FP3, and TP.

각 4.3×10^{-3} 와 3.0×10^{-2} s로 나타났으며 free-binder 페이스트에 비해 전자전달 특성이 우수한 것으로 나타났다. 따라서 FP1, FP2 및 FP3를 이용한 염료감응 태양전지의 FE-SEM 결과와 같이 TiO₂ 입자 간의 네트워크와 기관과의 분리 상태로 인해 전자의 흐름이 방해되는 것으로 판단된다. 그러므로 TTIP를 첨가한 염료감응 태양전지는 빛에 의해 여기되어 발생한 전자가 염료의 기저상태 또는 전해질의 산화/환원 준위로의 전자재결합 시간이 가장 길고 전자전달 시간이 짧으므로 전자가 투명 전도성 FTO 기관까지의 전자의 이동이 용이하여 전류밀도가 향상될 것으로 기대된다.

전자확산계수(D_n)은 IMPS를 결과로 식 $D_n= d^2/(2.35 \times \tau_r)$ 에 의해 계산하였다. 여기서 d는 TiO₂ 박막의 두께이고 약 14 μ m이다. FP1, FP2, FP3 및 TP를 이용한 염료감응 태양전지의 D_n 은 각각 1.0×10^{-4} , 1.5×10^{-4} , 1.3×10^{-4} 및 1.9×10^{-4} cm² s⁻¹로 나타났다. D_n 이 클수록 여기된 전자가 투명 전도성 FTO 기관까지의 전자의 확산이 용이하여 높은 광전변환효율 특성을 의미하므로 TP로 제작한 염료감응 태양전지의 광전변환효율이 가장 높을 것으로 기대한다.

FP1, FP2, FP3 및 TP를 이용하여 제작한 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선을 그림 4에 나타내었다. TP를 이용한 염료감응 태양전지의 전류밀도가 가장 크게 나타났다. 이것은 TP의 경우 TiO₂ 입자 간의 상호 연결과 기관과의 접촉 특성이 우수하여 빛에 의해 여기된 전자가 염료의 기저상태 또는 전해질의 산화/환원 준위로의 재결합특성이 저하되고 전자가 투명 전도성 FTO 기관까지의 이동이 용이하여 전류밀도가

Table 1. Photocurrent density-voltage data of FP1, FP2, FP3, and TP.

Paste \ Parameter	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	η (%)
FP1	0.67	4.48	71.30	2.13
FP2	0.68	5.58	71.07	2.70
FP3	0.69	5.29	71.77	2.63
TP	0.72	7.66	64.11	3.54

향상된 것으로 판단된다.

표 1에서 전압-전류 곡선 데이터를 나타내었다. FP2의 경우 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 η 은 각각 0.68 V, 5.58 mA cm^{-2} , 71.07% 및 2.70%로 나타났고 TP는 기타 샘플에 비해 높은 전류밀도와 광전변환효율을 나타내었다. TP를 이용한 염료감응 태양전지의 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 η 은 각각 0.72 V, 7.66 mA cm^{-2} , 64.11% 및 3.54%로 FP2의 광전변환효율의 약 1.3배 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 저온 소성용 TiO_2 페이스트를 제조하고 전기화학적 특성을 분석하였다. free-binder TiO_2 페이스트를 이용한 박막은 기관과의 접착 특성이 저하되고 TiO_2 박막의 표면에 크랙이 나타났다. TiO_2 페이스트에 TTIP를 첨가하여 TiO_2 입자 간의 네트워크와 기관과의 접착 특성을 향상시켜 빛에 의해 여기된 전자가 염료의 기저상태 또는 전해질의 산화/환원 준위로의 재결합을 방지하여 전자가 투명 전도성 FTO 기관까지의 이동이 용이하여 전류밀도 및 광전변환효율 특성을 향상시켰다.

TTIP를 이용한 염료감응 태양전지의 전자전달 시간은 4.3×10^{-3} s로 빠르고 전자재결합 시간을 3.0×10^{-2} s로 느려 free-binder 샘플에 비해 높은 전류밀도 및 광전변환효율을 나타내었다. TTIP를 첨가한 염료감응 태양전지의 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 η 은 각각 0.72 V, 7.66 mA cm^{-2} , 64.11% 및 3.54%로 FP2의 광전변환효율의 약 1.3배 향상되었다.

REFERENCES

- [1] A. R. Park, E. M. Jin, and H. B. Gu, *J. KIEEME*, 25, 315 (2012).
- [2] G. O. Kim and K. S. Ryu, *Korean Chem. Soc.*, 33, 469 (2012).
- [3] X. G. Zhao, E. M. Jin, and H. B. Gu, *J. KIEEME*, 24, 427 (2011).
- [4] E. M. Jin, X. G. Zhao, J. Y. Park, and H. B. Gu, *Nano. Res. Lett.*, 7, 97 (2012).
- [5] K. K. Kim, G. W. Lee, K. C. Yoo, D. Y. Kim, J. K. Kim, N. G. Park, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 204, 144 (2009).
- [6] Y. Wang, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 93, 1167 (2009).
- [7] H. Zhu, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 93, 1461 (2009).
- [8] F. Pichot, J. R. Pitts, and B. A. Gregg, *Langmuir*, 16, 5626 (2000).
- [9] D. Zhang, T. Yoshida, and H. Minoura, *Adv. Mater.*, 15, 814 (2003).
- [10] D. Matthews, A. Kay, and M. Graetzel, *Aust. J. Chem.*, 47, 1869 (1994).
- [11] T. Miyasaka and Y. Kijitori, *Journal of The Electrochemical Society*, 151, 1767 (2004).