

수열합성한 TiO₂ 분말을 이용한 염료감응형 태양전지의 전기화학적 특성

나병희¹, Xing Guan Zhao¹, 구할본^{1,a}

¹ 전남대학교 전기공학과

Electrochemical Properties of Dye-sensitized Solar Cells Using the TiO₂ Prepared by Hydrothermal Reaction

Byung-Hee Na¹, Xing Guan Zhao¹, and Hal-Bon Gu^{1,a}

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

(Received October 24, 2013; Revised November 18, 2013; Accepted November 20, 2013)

Abstract: In this work, according to temperature and time of hydrothermal synthesis, the electrochemical properties of TiO₂ particle using TTIP based on changing temperature and time in the hydrothermal synthesis were analyzed and optimized temperature and time were derived. When hydrothermal synthesis temperature and time were 200°C and 1 h, respectively. The fabricated DSSC delivered the best electrochemical properties. In that case, TiO₂ particle size was 13.08 nm, electron transport time was 2.34×10^{-3} s and recombination time was 4.01×10^{-2} s. The lowest impedance of 13.52 Ω and Voc, Jsc, FF is 0.70 V, 11.50 mAcm⁻², 65.62%, respectively and corresponding efficiency of 5.34% was considered as the optimal.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, Hydrothermal method, Anatase TiO₂, Solar conversion efficiency

1. 서론

나노 반도체 구조를 갖는 염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 1991년 O'regan과 Grätzel에 의해 7%의 에너지변환 효율을 발표한 이래 제작의 용이성과 저렴한 제조단가, 투명성 및 유연성 등 장점으로 학계와 산업계에서 큰 관심을 받고 있다 [1-4]. 염료감응형 태양전지는 광합성 원리를

이용한 것으로 염료가 빛을 받고 방출하는 전자에 의하여 전류를 발생하는 장치이며 광전극의 산화물 반도체막, 가시광 영역을 흡수하는 염료, 산화/환원 이온을 함유한 전해질 및 상대전극으로 구성된다 [3-5].

이론효율은 33%로 현재 개발 중인 태양전지 가운데 가장 높으나 현재까지 얻어진 최고 효율은 13.1%로 효율 향상을 위해 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다 [6]. 특히 광전극으로 사용되는 TiO₂는 고효율 염료감응 태양전지를 실현하는데 가장 중요한 요소이다. TiO₂ 이외에 ZnO 등의 반도체를 이용한 염료감응태양전지가 연구되고 있으나 그 효율은 TiO₂에 비해 떨어진다. TiO₂는 부식성이 적고 우수한 안정성, 높은 에너지 밴드갭 및 높은 표면적 등 장점을 가진다 [7,8]. 염료감응형 태양전지의 효율을 올릴 수 있는

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

방법의 하나로 TiO_2 사이의 원활한 네트워크와 넓은 비표면적이다. 염료분자는 단분자층으로 TiO_2 반도체 막에 코팅되기에 표면적이 넓을수록 염료분자의 흡착이 증가되며 생성되는 전자의 수도 증가된다. 또한 TiO_2 의 결정상은 저온에서 안정한 아나타제 (anatase) 상과 고온에서 안정한 루타일 (rutile) 상이 주로 존재하며 이중 아나타제의 에너지 밴드갭은 3.2 eV로 루타일의 3.0 eV 보다 높아서 염료감응형 태양전지에 널리 사용되고 있다. 수십 나노미터를 갖는 아나타제 TiO_2 는 수열합성법으로 제조 가능하다. 수열합성법은 반응 속도가 빠르고 입경, 표면 형상, 입도 분포, 조성 및 순도의 제어가 용이하다는 장점이 있다.

본 실험에서는 수열합성법으로 제조한 아나타제 TiO_2 를 이용한 염료감응형 태양전지의 전기화학적 특성에 대하여 분석하였으며 수열합성에 필요한 시간과 온도를 제어하여 우수한 전기화학적 특성을 갖는 TiO_2 페이스트를 제조하여 염료감응 태양전지의 광전 변환효율을 향상시키고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 수열합성법에 의한 TiO_2 페이스트 제조

본 실험에서는 수열합성법으로 아나타제상 TiO_2 를 합성하기 위하여 출발물질인 TTIP (titanium (IV) isopropoxide, 99%, JUNSED), 증류수, 암모니아수 (NH_4OH , 98%, aldrich)를 사용하였다. 우선 50 ml의 증류수에 15 ml의 TTIP를 첨가하고 다음 0.7 ml의 암모니아수를 첨가하여 40°C에서 2시간 동안 핫플레이트를 이용하여 혼합을 시켰다. 다음 혼합된 용액은 180, 200 및 220°C에서 각각 0.5, 1, 2 및 3시간 동안 오토클레이브를 사용하여 수열 합성을 하였다. 수열합성이 끝난 후 용액은 pH= 7까지 세척을 진행하였으며 100°C에서 24시간 동안 진공 건조를 하여 TiO_2 분말을 얻었다. TiO_2 페이스트는 수열 합성하여 얻은 TiO_2 분말 1 g과 증류수 0.2 ml, acetylacetone (99%, aldrich) 0.34 ml 및 hydroxypropyl cellulose (99%, aldrich) 0.4 g을 사용하여 300 rpm에서 한 시간 동안 불밀링하여 제조하였다.

2.2 염료감응형 태양전지 제작

제조된 콜로이드 상태의 TiO_2 페이스트는 squeeze-plating 방법에 의하여 세척된 투명전도성 FTO (fluorine-doped tin oxide, 8 Ωcm , Pilkington)

기판에 0.25 cm^2 의 크기로 코팅하여 450°C에서 30분 동안 열처리하여 TiO_2 박막을 얻었으며 N719 염료용액에 5시간 흡착하여 광전극을 제작하였다. 이때 TiO_2 막의 두께는 6.4 μm 이다. 상대전극은 백금 촉매졸 (Pt catalysts sol, Solaronix, Switzerland)을 광전극 제작 시 사용한 squeeze-plating 방법으로 코팅하여 450°C에서 30분간 열처리하여 제작하였다. 광전극과 상대전극은 샌드위치 모양으로 조립하였고 그 사이에 전해질 (Iodine, 99.999%, Aldrich)를 주입하여 염료감응형 태양전지 단위 셀을 제작하였다.

2.3 분석 방법

수열합성 온도와 시간에 따라 제작된 광전극의 결정상은 X-선 회절분석기 (X-ray diffractometer, XRD, Rigaku, Japan)으로 측정하였다. 측정 주사 범위는 5~80°이고, 주사 속도는 5°/min이다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{CuK}\alpha$ 선으로 측정하였다.

염료감응형 태양전지의 전자전달 시간 (τ_e)과 전자재결합 시간 (τ_h)은 각각 IMS (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 단락전류 조건으로 측정하였으며 재결합 시간은 개방전압 조건 하에서 측정하였다. 단위 셀의 내부저항은 AC 임피던스 (ZAHNER IM6, Germany)를 사용하여 0.1~10⁵ Hz의 주파수 영역에서 5 mV의 진폭으로 측정하였다. 염료감응형 태양전지의 개방전압 (V_{oc}), 전류밀도 (J_{sc}), fill factor (FF) 및 광전변환효율 (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

TTIP를 첨가하여 수열합성법으로 제조한 TiO_2 분말의 합성 온도에 따른 결정상의 변화를 그림 1의 XRD에서 나타내었다. 그림에서 25.2, 37.9, 48.1, 55.1, 56.6, 62.8, 69.0 및 70.4° 피크는 모두 아나타제상이다. 이는 수열합성 온도에 의해서 합성된 TiO_2 의 상은 모두 아나타제임을 알 수 있다 [9].

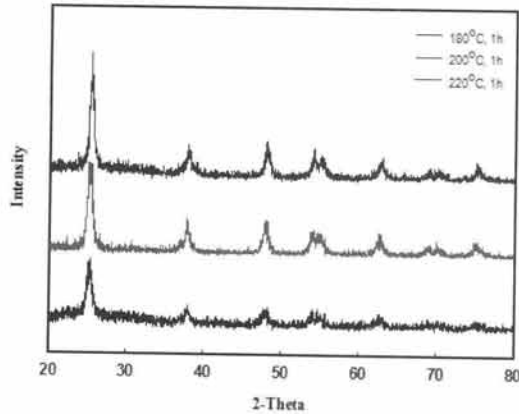


Fig. 1. XRD patterns of prepared TiO_2 as a function of calcination temperatures.

위에서 측정된 XRD 결과로부터 TiO_2 입자의 크기를 식 $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$ 에 의해 계산할 수 있다.

여기서 D는 입자의 크기를 나타내고 k는 0.9로서 형상 계수를 나타내며, λ 는 X-선의 파장을 나타낸다. β 는 반치폭 (full width at half maximum, FWHM)이다.

180, 200 및 220°C에서 1시간 수열 합성한 TiO_2 의 25.2°에서 나타나는 아나타제 결정상 위치와 피크로 계산한 결과 입자 크기는 각각 10.56, 13.08 및 15.31 nm로 나타났다. 염료감응형 태양전지의 핵심요소 중 염료를 흡착할 수 있는 TiO_2 는 입자 크기가 작을수록 비표면적이 증가하여 보다 많은 양의 염료분자를 흡착시킬 수 있고 염료감응 태양전지의 높은 광전변환 효율을 기대할 수 있다. 그러나 너무 작은 입자의 경우 입자들이 서로 엉켜져 원활한 TiO_2 네트워크가 형성되지 않으며 전자의 전달 시간을 저해한다.

그림 2는 인가전압에 따른 염료감응형 태양전지의 전자전달시간을 나타내었다. 전자전달 시간은 광 에너지에 의해 염료분자에서 여기된 전자가 TiO_2 박막을 통과하여 투명전도성 기판에 도달하는 시간이다. 그림에서 수열합성 온도가 200°C에서의 전자전달 시간이 가장 빠르며 220°C에서 가장 늦음을 알 수 있다. 1 V를 기준으로 수열합성 온도 180, 200 및 220°C에서 전자전달 시간은 각각 4.32×10^{-3} , 2.34×10^{-3} 및 4.57×10^{-3} s이다. 이러한 전자전달 시간의 차이는 TiO_2 입자의 크기와 상관되며 200°C에서 합성할 경우 13.08 nm로서 전자전달 시간에 최적의 크기를 가짐을 알 수 있다.

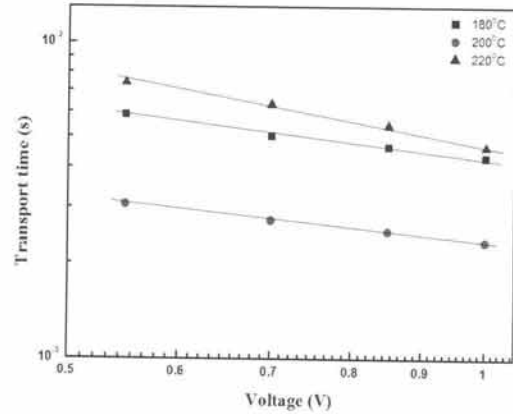


Fig. 2. Electron transport times of DSSCs measured at different voltages.

수열합성 온도에 따른 TiO_2 분말로 제작한 염료감응형 태양전지의 임피던스를 그림 3에 나타내었다. 염료감응형 태양전지의 임피던스는 주로 3개 부분 즉 고주파수 영역은 상대전극에서 산화/환원 반응과 관계된 임피던스 R1, 중간 주파수 영역은 TiO_2 /염료/전해질 사이의 전자 이동과 관계된 임피던스 R2, 저주파수영역은 전해질 내에서의 Γ/I_3^- 의 이동에 관한 저항 R3가 있으나 액체전해질을 사용할 경우 R2와 R3는 중첩되어 하나의 반원으로 나타나게 된다. 수열합성 온도에 따른 임피던스는 서로 다른 값을 나타내며 합성 온도가 200°C일 경우 임피던스가 13.52 Ω 으로 가장 작은 것을 알 수 있다. 이는 적절한 크기의 TiO_2 입자로 인하여 염료에서 생성된 전자들이 산화물 반도체막(TiO_2)으로의 흐름이 용이하고 TiO_2 의 원활한 네트워크로 인해 내부저항이 작아졌음을 알 수 있다. 표 1에서 그림 3에 대응하는 임피던스 값을 나타내었다.

그림 4는 180, 200 및 220°C에서 한 시간 수열 합성한 TiO_2 분말을 사용하여 만들어진 염료감응형 태양전지의 광전압-전류 곡선을 나타내며 표 2는 대응하는 수치를 나타내었다. 200°C에서 합성한 TiO_2 를 사용할 경우 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 η 은 각각 0.70 V, 11.50 mAcm^{-2} , 65.62% 및 5.34%로 나타났고 다른 샘플에 비해 높은 전류밀도와 광전변환효율을 나타내었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 적절한 TiO_2 입자 크기로 생성된 전자가 정방향으로의 전달이 용이하고 낮은 내부저항으로 인하여 전자의 손실이 적기 때문이다.

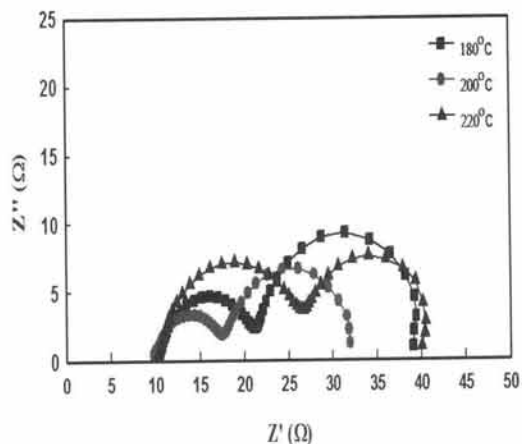


Fig. 3. Impedances of DSSCs with different TiO₂.

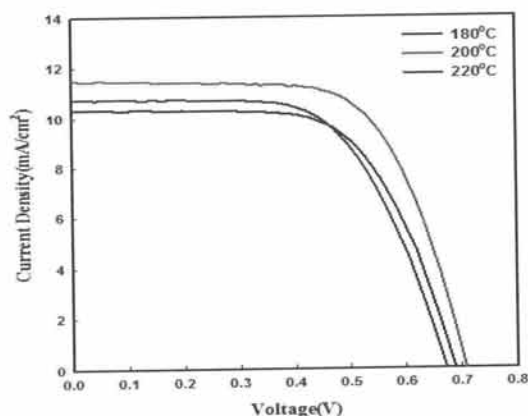


Fig. 4. Photocurrent density-voltages of DSSCs.

따라서 우리는 수열합성 온도가 200°C일 경우 최적의 TiO₂ 입자 크기를 가짐을 알 수 있다. 또한 수열합성 시간이 염료감응형 태양전지에 미치는 영향을 알아보기 위하여 추가적인 실험으로 온도를 200°C로 고정하고 시간을 0.5, 1, 2 및 3시간으로 제어하여 전기화학 특성을 분석하였다.

그림 5는 염료감응형 태양전지의 수열합성 시간에 따른 전자전달 시간을 나타내었다. 수열합성이 200°C에서 1시간일 경우 전자전달 시간이 가장 빠르며 0.5시간일 경우 가장 늦음을 알 수 있다. 이는 0.5시간의 경우 TiO₂ 전구체에서 아나타제 상이 형성되지 않았기 때문이다. 1 V를 기준으로 0.5, 1, 2 및 3시간 수열 합성할 경우 전자전달 시간은 각각 5.88×10^{-3} , 2.34×10^{-3} , 3.71×10^{-3} 및 5.44×10^{-3} s이다. 이로부터 우리는

Table 1. The simulated datas from the EIS of DSSCs.

Parameter	R1	R2	R1+R2
	(Ω)	(Ω)	(Ω)
Sample			
180°C 1 h	10.94	17.90	28.84
200°C 1 h	7.61	14.48	13.52
200°C 1 h	16.21	13.52	29.73

Table 2. JV datas of DSSCs.

Parameter	Voc	Jsc	Fill Factor	Efficiency
	(V)	(mA/cm ²)	(%)	(%)
Sample				
180°C 1 h	0.68	10.31	63.94	4.53
200°C 1 h	0.70	11.50	65.62	5.34
200°C 1 h	0.67	10.72	62.20	4.48

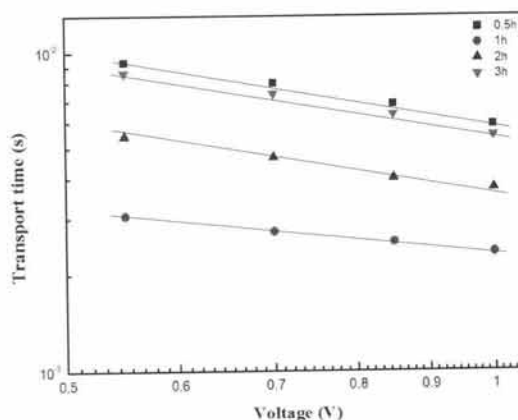


Fig. 5. Electron transport times of DSSCs measured at different voltages with hydrothermal times of 0.5, 1, 2 and 3 hours.

수열합성 시간은 1시간이면 충분히 아나타제상이 형성됨을 알 수 있다. 또한 오랜 시간 동안 수열합성을 하거나 높은 온도에서 수열 합성할 경우 TiO₂ 입자의 크기가 커지게 되며 이는 투명한 TiO₂ 막을 얻을 수 없게 되어 효율을 저하시킨다 [10].

그림 6에서 수열합성 시간에 따른 XRD 결정상을 보여준다. 위에서 언급한 바와 같이 0.5시간 동안 수열 합성할 경우 완전한 아나타제 피크가 나타나지 않음을 보아낼 수 있다.

그림 7에서 수열합성 시간에 따른 염료감응형 태양전지의 IMVS를 나타내었다. IMVS는 염료분자가 광

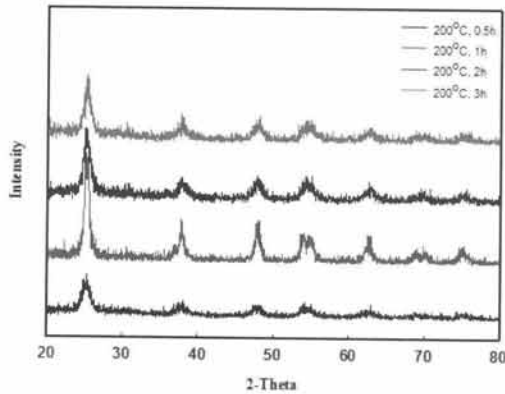


Fig. 6. XRD patterns of prepared TiO₂ as a function of calcination times.

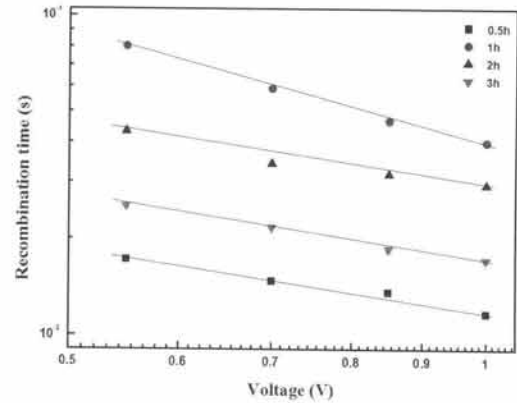


Fig. 8. Electron recombination times of DSSCs measured at different voltages with hydrothermal times of 0.5, 1, 2 and 3 hours.

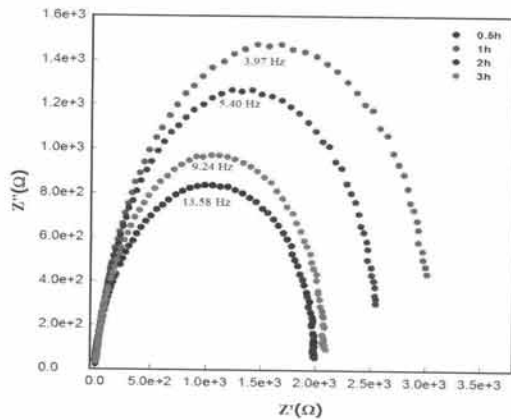


Fig. 7. The IMVS response plots of DSSCs at 1 V input voltage prepared with hydrothermal times of 0.5, 1, 2 and 3 hours.

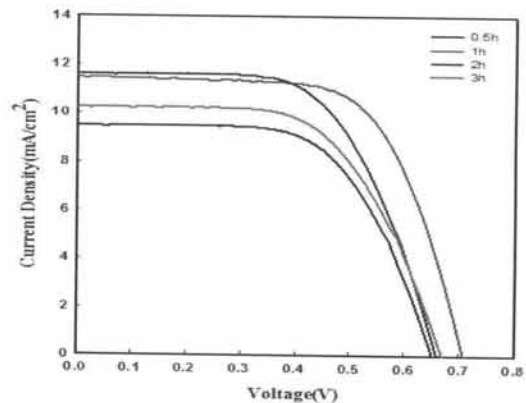


Fig. 9. Photocurrent density-voltages of DSSCs with hydrothermal times of 0.5, 1, 2 and 3 hours.

에너지를 흡수하여 여기된 전자가 전해질의 I₃⁻ 이온과 재결합하는 시간을 의미한다 [11,12].

재결합 시간은 $\tau_r = 1/(2\pi f_{min})$ 식을 이용하여 구할 수 있다. f_{min} 은 IMVS 반원에서의 최저점 주파수를 의미한다. 수열합성 시간에 따른 염료감응 태양전지의 최저점 주파수는 1 V의 인가전압 조건 하에 20 °C에서 0.5, 1, 2 및 3시간의 경우 각각 13.58, 3.97, 5.40 및 9.24 Hz로 나타났다. 최저점 주파수를 이용하여 재결합 시간을 계산한 결과 0.5, 1, 2 및 3시간의 재결합 시간은 각각 1.17×10^{-2} , 4.01×10^{-2} , 2.95×10^{-2} 및 1.72×10^{-2} s로 나타났다. 1시간일 경우 재결합 시간은 0.5시간에 비해 3배 이상 지연되었으며 2, 3시간에 비해서도 긴

Table 3. IV datas of DSSCs prepared with hydrothermal times of 0.5, 1, 2 and 3 hours.

Parameter	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Fill Factor (%)	Efficiency (%)
Sample				
200°C 0.5 h	0.65	9.47	62.09	3.83
200°C 1 h	0.70	11.50	65.62	5.34
200°C 2 h	0.65	11.62	60.86	4.66
200°C 3 h	0.66	10.24	60.02	4.11

재결합 시간을 나타내고 있다. 이러한 재결합 시간의 차이는 TiO₂ 전구체로부터 TiO₂로 상이 형성되기까지 1시간 이상의 시간이 걸릴 수 있다. 따라서 한 시간 수열 합성

할 경우 TiO_2 광전극 표면에 흡착되어 있는 염료분자가 여기되어 발생한 전자가 염료의 기저상태 또는 전해질의 산화/환원 준위로의 전자 재결합 시간이 길수록 정방향으로의 전자 이동이 용이하여 전류 밀도가 가장 높을 것으로 판단된다. 그림 8에서 인가전압에 따른 염료감응 태양전지의 재결합 시간을 나타내었다.

수열합성 시간에 따른 광전압-전류의 측정결과를 그림 9과 표 3에서 나타내었다. 1시간 수열 합성한 TiO_2 를 이용한 염료감응 태양전지의 경우 전류밀도는 11.50 mA cm^{-2} , 효율은 5.34%로서 다른 샘플에 비해 가장 높았으며 이는 앞서 분석한 전자전달 시간, 재결합 시간과 일치한 결과를 나타내고 있다.

전체적으로 V_{oc} , J_{sc} , FF 및 η 은 각각 0.70 V, 11.50 mA cm^{-2} , 65.62% 및 5.34%로 0.5, 2 및 3시간의 경우 3.83, 4.66, 4.11%에 비해 가장 높은 광전변환효율을 나타내었다.

4. 결론

본 실험에서는 TTIP를 이용한 TiO_2 분말의 수열합성 온도와 시간에 따른 전기화학적 특성에 대하여 분석하였으며 최적화된 온도와 시간을 도출하였다. 수열합성 온도와 시간은 각각 200°C , 1시간의 경우 제작된 염료감응형 태양전지는 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 이때 TiO_2 분말의 입자 크기는 13.08 nm 였다. 전자전달 시간은 $2.34 \times 10^{-3} \text{ s}$, 재결합 시간은 $4.01 \times 10^{-2} \text{ s}$ 였다. 임피던스는 $13.52 \text{ }\Omega$ 으로 가장 작았고 V_{oc} , J_{sc} 및 FF은 각각 0.70 V, 11.50 mA cm^{-2} 및 65.62%이며 이때 광전변환효율은 5.34%로 가장 높았다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [2] K. H. Park, E. M. Jin, H. B. Gu, S. E. Shim, and C. K. Hong, *Mater. Lett.*, 63, 2208 (2009).
- [3] M. Grätzel, *Nature*, 414, 338 (2011).
- [4] E. M. Jin, K. H. Park, J. J. Yun, C. K. Hong, M. J. Hwang, B. K. Park, K. W. Kim, and H. B. Gu, *Surface Rev. Lett.*, 17, 15 (2010).
- [5] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [6] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Gratzel, *Science*, 334, 629 (2011).
- [7] R. Katoh, A. Furube, M. Murai, Y. Tamaki, K. Jara, and M. Tachiya, *C. R. Chimie*, 9, 639 (2006).
- [8] A. R. Park, E. M. Jin, and H. B. Gu, *J. KIEEME*, 25, 315 (2012).
- [9] E. M. Jin, X. G. Zhao, J. Y. Park, and H. B. Gu, *Nano. Res. Lett.*, 7, 97 (2012).
- [10] C. Y. Huang, Y. C. Hsu, J. G. Chen, V. Suryanarayanan, K. M. Lee, and K. C. Ho, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 90, 2391 (2006).
- [11] J. S. Im, S. K. Lee, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, 22, 461 (2011).
- [12] X. G. Zhao, E. M. Jin, and H. B. Gu, *Appl. Surf. Sci.*, 287, 8 (2013).