

## TiO<sub>2</sub>전극의 제조법에 따른 염료감응형 태양전지의 효율비교

한정희, 백형렬, 박경희, 구할본\*  
전남대학교

### Comparison of Efficiency between Dye-Sensitized Solar Cells with TiO<sub>2</sub> Electrode Manufactured by different Method

Zhen-Ji Han, Hyung-Ryul baek, Kyung-Hee Park, Hal-Bon Gu,  
Chonnam University.

**Abstract :** Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrode were prepared by spray-printing in order to efficiency and improved fill factor. Different compositions of nanocryestalline TiO<sub>2</sub> pastes are described, based on TiO<sub>2</sub> powder made by ourselves. The produced by spray printing TiO<sub>2</sub> films were compare with the produced by squeeze printing TiO<sub>2</sub> films and was studied in the light of static I-V characteristics. The produced TiO<sub>2</sub> films are extensively characterized by means of spectroscopy(Ramon, XRD) and microscopy(FE-SEM).

**Key Words :** spray printing, Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrode, dye-sensitized solar cell.

#### 1. 서 론

염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC)는 다공질 TiO<sub>2</sub> 전극막, 광감응형 염료 및 전해질로 구성된 전기화학적 원리를 응용한 신형 태양전지이다[1]. 이 전지의 동작원리는 아래와 같다. 입사하는 태양광은 염료에 흡수되어 ① 광을 흡수한 염료는 여기 되어 고에너지 상태로 된다. ② 여기된 염료는 TiO<sub>2</sub>에 전자를 입사한 후 ③ 염료는 산화된다. 전자는 TiO<sub>2</sub>로부터 투명도전막을 통해 외부로 이동한다. ④ 상대전극에서는 전해질중의 I<sup>3-</sup>이온을 환원하여 I<sup>-</sup>이온으로 된다. ⑤ I<sup>-</sup>이온은 산화된 염료를 환원하여, 다시 I<sup>3-</sup> 이온이 되는 연속적인 반응이 된다[2].

이때 TiO<sub>2</sub>전극 막은 태양광의 흡수량을 증가시키기 위해 가능한 많은 양의 염료를 표면에 흡착시킬 필요가 있고, 이를 위해 높은 비표면적을 지닌 나노다공질 형상으로 제조되어야 한다[3]. TiO<sub>2</sub>전극 막을 제조하기 위해서는 다양한 방법이 사용되고 있는데, 본 연구에서는 Squeeze-printing법과 Spray-printing법으로 TiO<sub>2</sub>전극을 제조하고, I-V 측정을 통하여 TiO<sub>2</sub>전극의 전기화학적 특성을 비교하고, 두 전극의 태양전지의 효율 및 특성에 미치는 영향을 단위 셀 태양전지를 제조하여 태양전지의 효율 및 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 나노 TiO<sub>2</sub> 합성 및 페이스트 제조

아나타제형 나노입자 TiO<sub>2</sub>는 TTIP(titanium(IV) tetraisopropoxide, Junsei)를 가수분해 및 수열합성법에 의하여 제조하였다[4]. Spray법에 사용되는 페이스트는 Squeeze법에 사용되는 페이스트보다 묽게 제조하였다. 즉 같은 양의 TiO<sub>2</sub>에 2배~3배의 용매를 사용하여 Spray법에 사용되는 페이스트를 합성하였다.

##### 2.2 나노 TiO<sub>2</sub> 전극제조

Squeeze-printing법: 세척된 FTO(%T=82.4%, R<sub>s</sub>≈9.0Ω/

□) 전도성 glass를 테이프로 작업면 위에 고정시킨 후 FTO glass 위에 제조된 콜로이드용액을 떨어뜨린 후 유리막대기로 밀면서 코팅하였다.

Spray-printing법: 그림1과 같이 깨끗한 판유리 위에 FTO glass를 고정시킨 후 판유리를 사선으로 세우고 제조된 페이스트가 담겨져 있는 에어브러시(핸드 피스건)를 사용하여 FTO glass에 균일하게 분사하여 코팅하였다.

이 두 가지 방법에 의하여 만들어진 전극을 470℃에서 30분 열처리하여 TiO<sub>2</sub>광전극을 제조하였다.

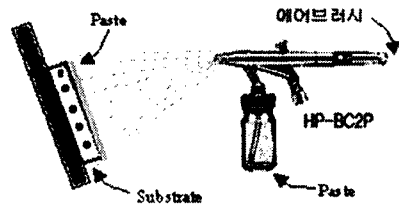


그림 1. Spray 방법에 의한 TiO<sub>2</sub>전극 막의 제조

##### 2.3 염료흡착과 광전지 제조

TiO<sub>2</sub>가 흡착된 전극을 *cis*-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) (Ruthenium 535, Solaronix사) 염료가 녹아있는 에틸알콜 용액에 상온에서 24시간 합침하여 준비하였다. Pt상대전극은 Pt-catalyst (Solaronix사)를 전도성 유리에 Screen 코팅한 후 400℃에서 30분 공기 중에서 열처리하여 제조하였다. 열접착성 수지인 hat melt(SX-1170--25, Solaronix사)를 이용하여 두 전극을 접합시킨 후 산화-환원 전해질을 주입하여 광전지 셀을 제조하였다.

##### 2.4 특성평가

TiO<sub>2</sub>는 X-선 회절법(Rigaku, Cu Ka)에 의한 Spectroscopy (Ramon, XRD)를 통해 아나타제형의 구조를 확인하였

고, 표면구조는 주사전자현미경(FE-SEM)을 통하여 관찰하였으며, 광전류-전압(I-V) 측정은 1000W Xe Arc Lamp와 AM1.5 filter가 장착된 Solar Simulator System(Thermo-Oriel, USA)을 사용하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 2(a)는 TTIP를 합성한 TiO<sub>2</sub>분말이며, 그림2(b)는 TiO<sub>2</sub> 페이스트의 FE-SEM이다. FE-SEM사진 측정결과 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기는 10~20nm정도였고, DEGUSSA사의 P-25 입자의 크기(50nm)보다 현저히 작았다. 또한 그림(b) TiO<sub>2</sub> 페이스트를 FE-SEM으로 촬영한 미세조직 사진으로 나노사이즈의 균일한 다공질막이 잘 형성되어 있는 것이 관찰되었다.

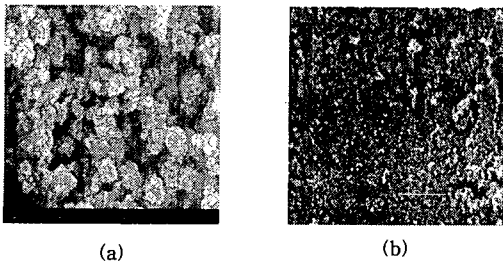


그림 2. 나노다공성 TiO<sub>2</sub> powder(a)와 paste(b)의 SEM사진

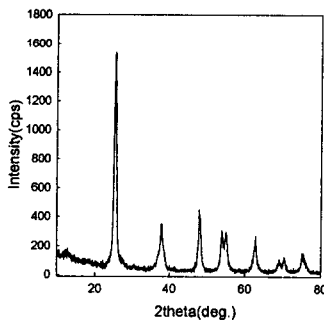


그림 3. 나노다공성 TiO<sub>2</sub>전극 막의 XRD 결과

XRD분석 결과 합성한 TiO<sub>2</sub>가 아나타스형임을 그림 3을 통하여 알 수 있다.

Squeeze-Printing과 Spray-printing방법에 의하여 제조된 DSSC의 광전류-전압 특성은 그림 4에서 보는 바와 같이 Squeeze-Printing은 광전류가 컸고 Spray -printing은 FF(fill factor)가 높았다.

표1에 광전류-전압 특성변환 값을 요약하였다. TiO<sub>2</sub>전극을 Spray-printing방법에 의하여 제조한 경우 전류가 낮음에도 불구하고 높은 광에너지 변환효율을 나타냈다. 이것은 표에서 나타난 것과 같이 광전류는 낮지만 FF가 높기 때문에 좋은 변환효율을 나타내었다. 광전류가 낮은 원인은 Spray-printing방법을 사용하였을 때 TiO<sub>2</sub>가 FTO glass

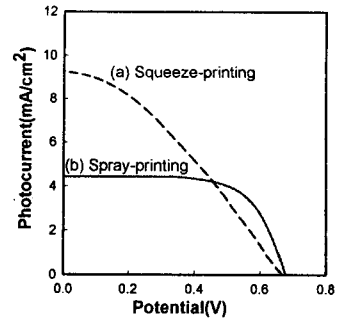


그림 4. (a) Squeeze-Printing (b) Spray-printing 코팅법에 의한 J-V특성

면에 접착이 덜 되기 때문이다. 그러나 Squeeze-Printing을 사용하여 제조한 전극보다 전극막에 더 많은 다공질을 형성함으로 많은 양의 염료를 흡착시켜 비표면적을 높이고 전하이동을 촉진한 것으로 판단된다.

표 1. 두 가지 코팅법에 따른 셀의 광전변환 특성

샘플	J <sub>sc</sub> (mA·cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	Eff.(%)	두께(μm)
Spray	4.46	0.67	67.80	3.75	12
Squeeze	9.27	0.66	34.44	3.90	8

### 4. 결론

본 연구에서는 Spray-printing방법이 Squeeze-Printing방법보다 FF를 향상시킴으로 좋은 에너지 변환효율을 얻을 수 있었다. 현재는 Spray-printing방법을 개선하여 광전류를 더 한층 향상시켜 높은 에너지변환효율을 얻기 위한 연구를 진행하고 있다.

### 감사의 글

전남대학교 고품질 전기전자부품 및 시스템 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음.

### 참고 문헌

- [1] M. Grätzel, "Perspectives for Dye-sensitized Nano-crystalline Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p. 171, 2000
- [2] 御子柴 智 "色素増感太陽電池用ゲル電解質の開発" 株式会社東芝 研究開発センター先端機能材料ラボラトリー 1(2006)
- [3] Brian A. Gregg, "Bilayer molecular solar cells on spin-coated TiO<sub>2</sub> substrate", Chemical Physics Letters, Vol. 258, p. 376, 1996
- [4] Park, N-G.; Schlichthorl, G.; van de Lagemaat, J.; cheong, H. M.; Mascarenhas, A.; Frank, A. J. J. phys. Chem. B 1999, 103, 3308.