

# 다층구조의 TiO<sub>2</sub> 전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 변환효율

변홍복 · 윤태관 · 배재영<sup>†</sup>

계명대학교 화학과

(2010년 1월 19일 접수, 2010년 2월 22일 채택)

## Conversion Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells Using Multi-layered TiO<sub>2</sub> Electrodes

Hong Bock Byun, Tae Kwan Yun, and Jae Young Bae<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Keimyung university, Daegu 704-701, Korea

(Received January 19, 2010; Accepted February 22, 2010)

최근 고효율 염료감응형 태양전지를 위한 다층구조의 TiO<sub>2</sub> 전극에 대한 연구가 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 입자의 크기가 작고 큰 TiO<sub>2</sub>로 이루어진 다층구조의 TiO<sub>2</sub> 전극에 대해 연구하였다. 나노구조를 갖는 TiO<sub>2</sub> 분말은 TiCl<sub>4</sub>를 가수분해하여 합성하였다. 크기가 7.6 nm 및 18 nm인 TiO<sub>2</sub> 분말은 소성온도를 조절하여 얻었다. 다층구조를 갖는 TiO<sub>2</sub> 전극이 단락전류(J<sub>sc</sub>)에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였으며, 또한 다층구조를 갖는 TiO<sub>2</sub> 전극이 각각의 입자만을 사용한 염료감응형 태양전지 보다 변환효율이 증가함을 확인하였다.

Recently, the design of the multi-layered TiO<sub>2</sub> electrodes has been attracted for high efficiency of dye-sensitized solar cells. In this study, conversion efficiency of the multi-layered TiO<sub>2</sub> electrodes was investigated by using small and large TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Nanostructured TiO<sub>2</sub> powders were prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis. Differently sized TiO<sub>2</sub> powders of which the average diameter was 7.6 and 18 nm were obtained by controlled calcination temperature. It was confirmed that multi-layered TiO<sub>2</sub> electrodes significantly influence short-circuit current (J<sub>sc</sub>) and also show higher conversion efficiency than dye-sensitized solar cells consisting of each particles.

**Keywords:** dye-sensitized solar cell, TiO<sub>2</sub> electrode, multi-layers, particle size

### 1. 서 론

우리는 지금까지 화석연료를 주 에너지원으로 사용하였다. 화석연료는 연소할 때 이산화탄소와 아황산가스와 같은 대기오염물질을 배출하며, 대기 중에 축적되어 온실효과를 통한 온도상승, 해수면 상승 등의 원인이 되고 있다. 최근 이러한 환경적인 문제를 해결하고자 신재생에너지에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히 환경적인 문제를 유발하지 않고 무한히 사용할 수 있는 태양광을 이용한 태양전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

태양전지는 구성하는 물질에 따라 실리콘(단결정, 다결정 및 비정질), 화합물 반도체(III-V족 및 II-VI족 화합물) 및 유기 태양전지(염료감응형 및 유기분자접합형) 등으로 나눌 수 있다. 이 중 실리콘 태양전지가 현재 상용화 되고 있으며 광전변환 효율이 우수한 이점이 있으나 제조공정이 복잡하고, 제조 단가가 비싼 단점을 동시에 갖고 있다. 최근에는 이러한 실리콘 태양전지가 가진 단점이 보완된 염료감응형 태양전지(DSSCs; dye-sensitized solar cells)의 연구가 활발히 연구되고 있다. 염료감응형 태양전지는 1991년 스위스의 Grätzel 교수 연구그룹에서 최초로 보고하였다[1].

염료감응형 태양전지의 작동은 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 금속산화물 전극에 태양빛이 흡수되면 염료분자는 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 금속산화물 전도띠로 주입된다. 금속산화물 전도띠로 주입된 전자는 금속산화물의 계면을 통하여 투명 전도성 기판으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 염료분자에 생성된 홀은 산화환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되고 이런 일련의 반응이 순환됨으로써 반영구적으로 염료감응형 태양전지가 작동하게 된다[2].

일반적으로 TiO<sub>2</sub> 전극에 흡착된 염료량을 증가시키기 위해 비교적 작은 입자로 구성된 비표면적이 증가된 전극을 사용하게 된다[3]. 이 경우 염료 흡착량 증대로 인해 입사되는 광에 의해 전자가 많이 발생될 수 있는 장점이 있으나, 동시에 작은 입자 사용으로 인한 표면상태 수 또한 증가되는 단점이 있다. 표면상태는 전자와 정공의 재결합 자리를 제공해주기 때문에 이러한 표면상태의 증가는 효율을 감소시키는 원인이 된다[4-6]. 최근에는 이러한 단점을 보완하기 위해 입자크기가 작고 큰 다른 종류의 TiO<sub>2</sub> 입자를 혼합하여 사용하는 연구가 진행되고 있다[7-11]. 큰 입자를 혼합하여 사용함으로써 큰 입자에 의해 산란되는 빛을 다시 활용할 수 있으며, 또한 표면상태 감소 효과도 동시에 존재하기 때문에 효율이 향상되게 된다. 이러한 산란 효과는 산란 입자의 굴절률[9], 배열 위치[10] 및 크기[12]에 의존하며 이와 관련된 연구도 동시에 진행되고 있다.

본 논문에서는 큰 입자 사용으로 인한 염료의 흡착량 감소가 거의

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: jybae@kmu.ac.kr)

없으며 산란 효과가 잘 반영된 염료감응형 태양전지의 전극에 대해서 연구하였다.  $TiCl_4$ 를 출발물질로 하여 가수분해법으로 합성한  $TiO_2$ 를 합성한 다음 소성온도를 달리하여 입자의 크기 및 결정성을 조절하였다. 상기 합성된  $TiO_2$ 를 이용하여 염료감응형 태양전지를 제조하였으며,  $TiO_2$  전극층을 구성하는 입자의 크기 및 결정성에 따른 광전변환 효율을 평가하였다. 또한 시판되고 있는  $TiO_2$  물질인 Degussa P25  $TiO_2$ 를 사용하여 동일한 방법으로 염료감응형 태양전지를 제작 한 후 합성된  $TiO_2$ 와의 효율도 비교 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. $TiO_2$ 나노입자 합성

앞선 연구에서의  $TiO_2$  합성방법을 참고로 하였으며[13],  $TiCl_4$  (99.9%, Aldrich)를 출발물질로 하여 가수분해법으로  $TiO_2$  나노입자를 제조하였다. 먼저 4 °C 이하의 중류수에  $TiCl_4$ 를 적하시켜 0.7 mol/L 농도가 되도록 한 후 일정시간 교반하였다. 이 상태에서 순수한 anatase  $TiO_2$ 를 제조하기 위하여 소량의 ammonium sulfate (99%, Kanto)를 첨가하였다. 다음으로  $TiO_2$  결정성장을 위해 90~95 °C에서 24 h 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 흰색의  $TiO_2$  침전물이 생성되며 이 침전물을 원심분리한 후 중류수로 여러 번 세척한 다음 80 °C 오븐에서 24 h 동안 건조하였다. 마지막으로 산소 기류형 관형 전기로를 이용하여 400 °C 및 600 °C에서 3 h 동안 소성하였으며, 그 시료를 각각 T-400 및 T-600으로 표기하였다.

### 2.2. 염료감응형 태양전지 제작

크기가 다른 anatase  $TiO_2$ 를 이용하여 doctor blade용 페이스트를 제작하였다.  $TiO_2$  페이스트는 크게 A 과정과 B 과정으로 나누어 진행하였다. 먼저 A 과정은 ethyl alcohol 50 mL에  $TiO_2$  나노분말 18 wt%와 triton X-100 2 wt%를 첨가하여 3 h 동안 교반하였다. 동시에 B과정은 ethyl alcohol 50 mL에  $\alpha$ -terpineol 60 wt% (Tokyo kasei)과 ethyl cellulose 20 wt% (Tokyo kasei)를 첨가하여 3 h 동안 교반하였다. 교반이 완료된 후 A 용액과 B 용액을 혼합하여 24 h 동안 교반한 후 농축기를 이용하여 ethyl alcohol을 증발시켜 점도를 가지는  $TiO_2$  페이스트를 제조하였다. 상기 제조된  $TiO_2$  페이스트를 이용하여 active layer가  $0.3 \times 0.3 \text{ cm}^2$ 인 염료감응형 태양전지를 제작하였다. 태양전지의 제작은 먼저 전도성 기판(FTO,  $16 \Omega/\text{cm}^2$ )에  $TiO_2$ 를 doctor blade법으로 코팅한 후 450 °C에서 30 min 동안 소성하였다. 소성이 완료된 후  $TiCl_4$  수용액에 담지하여 80 °C에서 30 min 동안 처리한 후 다시 450 °C에서 30 min 동안 소성하였다. 이렇게 제조된 소자는 암실에서 0.3 mmol/L 농도의 루테늄계 염료(N719, Solaronix)에 24 h 동안 담지하여 염료를 충분히 흡착시켰다. 염료흡착이 완료된 후  $TiO_2$  전극을 acetonitrile로 수차례 세척하여 흡착되지 않은 염료를 제거하였다. 백금 상대전극은 electron beam deposition을 통하여 100 nm 두께로 증착하였다. 상대전극에는 전해질을 투입할 수 있도록 미세한 구멍을 뚫었으며, 샌드위치 형식의 태양전지 소자를 제작하기 위해 염료가 흡착된  $TiO_2$  전극과 백금 전극은 60  $\mu\text{m}$  두께의 surlyn (Dupont)을 이용하여 120 °C에서 밀봉하였다. 최종적으로 산화-환원 전해질은 백금 전극의 구멍을 통하여 주입하였으며, mask를 사용하지 않은 상태에서 제조된 염료감응형 태양전지의 광전변환 효율을 측정하였다[14].

### 2.3. 특성분석

합성된  $TiO_2$  나노분말의 결정성과 결정구조를 알아보기 위하여

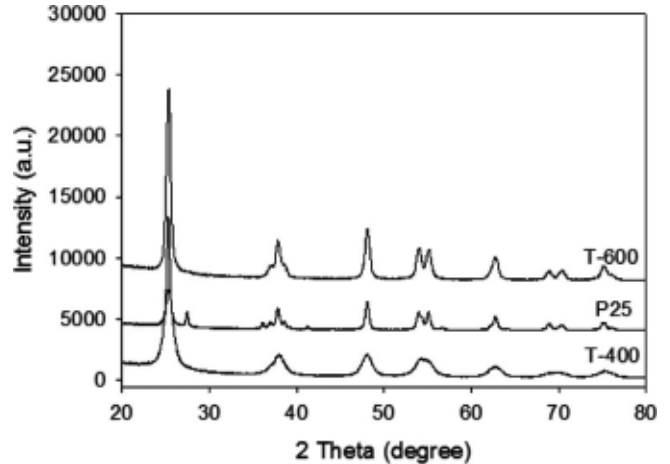


Figure 1. XRD patterns of T-400, T-600, and P25.

Table 1. Physicochemical Properties of T-400, T-600, and P25

Name	Structure	Particle size (nm)	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
T-400	Anatase	7.6	175
T-600	Anatase	18.0	62
P25	Anatase / rutile		54

X-ray diffractometer (XRD; PANalytical, X'pert PRO MPD)로 측정하였다. 20~80°의 회절각(2 $\theta$ ) 범위에서 간격은 0.0334°/step으로 측정하였다. 합성된  $TiO_2$ 의 비표면적을 측정하기 위하여  $N_2$ -sorption (Quantachrom, Qudrasorb SI)을 이용하였다. 제작된  $TiO_2$  전극의 두께는 alpha step profiler (Alpha step IQ surface profiler, KLA Tencor)로 측정하였다. 광전변환 효율은 Keithley 236 Source Measurement와 Solar Simulator (Spectra physics Co., 300 W simulator models 81150 and 81250)를 사용하여 표준 조건(AM 1.5, 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 25 °C)에서 태양전지의 전류-전압 측정으로부터 평가하였다.  $TiO_2$  전극 표면에 흡착되어 있는 N719 염료량을 측정하기 위해 UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis; Shimadzu, UV 1101)로 분석하였으며, 0.1 mol/L의 NaOH 수용액을 이용하여 N719를 탈착시킨 후 508 nm에서의 몰 흡광계수를 이용하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $TiO_2$ 의 특성분석

입자의 크기를 조절하기 위하여 각각 400 °C와 600 °C에서 소성한  $TiO_2$  및 시판되는 P25의 XRD 분석결과를 Figure 1에 나타내었다. XRD 측정결과 본 연구에서 제조한  $TiO_2$ 는 모두 순수한 anatase 결정구조를 가지는 것으로 관측되었으며, P25는 잘 알려진 바와 같이 rutile과 anatase가 혼합된 형태로 관측되었다. Figure 1의 T-400과 T-600으로부터 소성온도가 증가함에 따라서 결정성이 향상되는 것을 알 수 있으며, 또한 600 °C까지는 anatase 구조가 그대로 유지됨을 확인하였다.

비표면적을 관측하기 위하여  $N_2$ -sorption을 측정하였으며, 앞선 XRD 분석결과와 함께 정리하여 Table 1에 나타내었다. Table 1의 T-400과 T-600 시료를 비교해보면, 소성온도가 증가함에 따라 입자크기가 증가하는 반면 비표면적은 감소하는 현상이 관측되었다. 일반적으로 입자크기와 비표면적은 반비례관계가 있으며 본 연구에서도 이

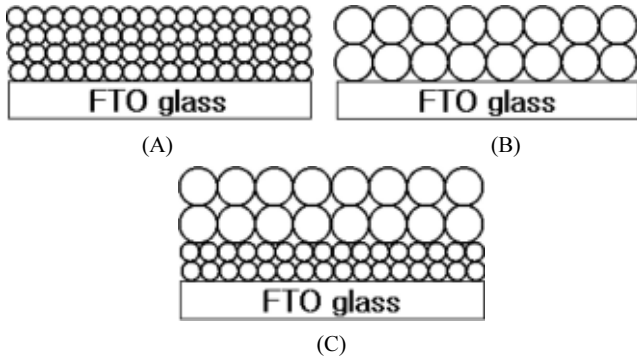


Figure 2. Schematic film morphologies of TiO<sub>2</sub> electrodes; (A) T-400, (B) T-600, and (C) Multi-layer.

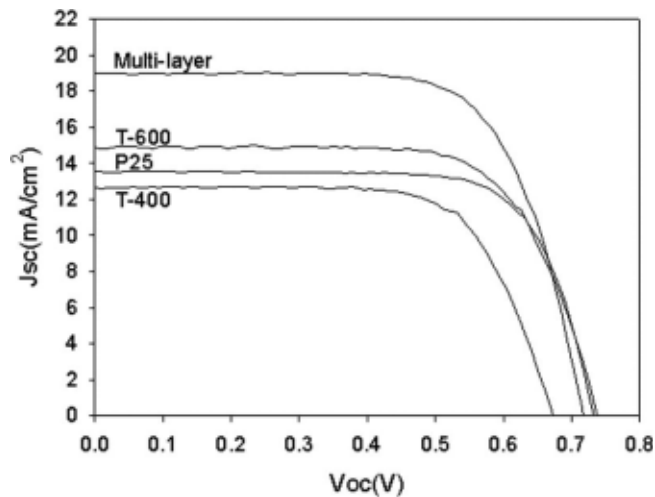


Figure 3. Current-to-voltage characteristic of DSSC using T-400, T-600, P25, and Multi-layer.

러한 경향성이 나타났다.

### 3.2. 태양전지 효율 분석

TiO<sub>2</sub> 전극층의 특성에 따른 광전변환 효율을 관측하기 위해 T-400과 T-600 그리고 두 시료를 혼용한 다층구조로 구성된 염료감응형 태양전지를 제작하였다. 또한 비교대상으로 P25를 이용하여 동일한 방법으로 염료감응형 태양전지를 제작하였다. Figure 2에 T-400과 T-600 그리고 T-400과 T-600을 혼용하여 사용한 다층구조를 갖는 TiO<sub>2</sub> 전극층을 도식화하였다.

일반적으로 염료감응형 태양전지는 입자크기와 밀접한 관계를 가지게 된다. 우선 입자크기가 작은 경우는 비표면적이 크기 때문에 염료의 흡착량 증대로 인해 효율이 향상될 수 있다. 그러나 전자-정공 재결합 자리를 제공해 주는 표면상태수 또한 증가하기 때문에 효율이 감소될 수 있는 단점도 동시에 갖고 있다. 입자크기가 큰 경우는 앞선 작은 경우와는 정 반대의 효과를 유발하게 된다. 따라서 본 연구에서는 입자크기가 다른 T-400과 T-600을 이용하여 각각의 장점을 활용하기 위하여 입자크기가 다른 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 전극을 제조하였다. 다층구조의 TiO<sub>2</sub> 전극에서는 태양광 투과도를 높이기 위해 입자크기가 작은 T-400을 먼저 전도성 기판에 코팅시킨 후 T-600을 코팅하였다.

염료감응형 태양전지의 광조사에 따른 전류-전압을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 3 및 Table 2에 나타내었다. 실험결과 광전변환 효율

Table 2. Performance Characteristics of the DSSC based on T-400, T-600, P25, and Multi-layer

Name	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)	Amount of N719 ( $\times 10^{-7}$ mol/cm <sup>2</sup> )	Film Thickness ( $\mu$ m)
T-400	0.6726	12.67	70.59	6.01	2.81	14.1
T-600	0.7028	16.61	69.05	8.06	2.44	13.6
P25	0.7320	13.54	73.57	7.29	2.42	15.3
Multi-layer	0.7167	19.01	69.79	9.51	2.76	14.6

은 다층구조 > T-600 > P25 > T-400 순으로 평가되었다. 이 중 T-400은 입자의 크기가 가장 작고 비표면적이 가장 크게 나타났으며, 그 결과로 염료를 가장 많이 흡착하였다. 그러나 큰 입자인 T-600에 비해 개방전압(Voc)과 충전률(FF)은 비슷하나 염료의 흡착량이 많음에도 불구하고 단락전류(Jsc)가 크게 감소하는 것으로 관측되었다. 이는 입자의 크기가 감소함에 따라 표면상태수가 크게 증가하기 때문이다. 표면상태는 TiO<sub>2</sub> 전도띠의 아래에 위치하여 전자를 trap하는데, 이렇게 trap된 전자가 detrapped되지 못하고 산화된 염료의 정공과 재결합하거나 전해질과 재결합하게 된다. 그 결과 전자가 전도성 기판으로 전달되지 못해 Jsc가 감소되고, 그로 인해 광전변환 효율이 감소되는 현상이 관측되었다[15].

반면 T-600을 사용하여 전극을 제작하였을 경우는 광전변환 효율이 T-400보다 우수하게 나타났다. 이는 T-600 입자의 크기가 크게 증가하면서 비표면적은 감소하였으나, XRD 측정결과에서 나타난 바와 같이 결정성이 향상되어 표면상태수가 감소하였기 때문이다. 비록 작은 비표면적으로 인해 흡착된 염료의 양이 T-400에 비해 감소하였으나, 전자를 trap하는 표면상태수 또한 감소하여 발생한 전자가 재결합되지 않고 전도성 기판에 효과적으로 수집할 수 있게 된다. 그로 인해 Jsc가 크게 증가하였으며 광전변환 효율 또한 크게 증가하는 결과를 보여주었다[16].

마지막으로 T-400 및 T-600을 혼용한 다층구조에서는 Voc와 FF는 거의 변화가 없었으나, Jsc가 크게 증가하였다. 다층구조인 경우는 흡착된 염료의 양이  $2.76 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup>으로 T-400의  $2.81 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup>과 큰 차이가 없었으며, T-600을 이용하기 때문에 T-400만 사용한 경우에 비해 표면상태수가 감소하여 염료로부터 발생한 전자의 재결합 비율이 줄어들게 된다. 따라서 다층구조에서는 비교적 많은 양의 염료를 흡착하고 있는 상태에서 표면상태수 또한 감소하는 장점을 가지고 있어 Jsc가 크게 증가하였다. 그 결과로부터 다층구조에서는 Jsc가 T-400에 비해 약 50% 증가하였고, T-600에 비해 약 14% 증가하였다. 광전변환 효율은 T-400에 비해 약 58%, T-600에 비해 약 18% 증가하였다.

또한 다층구조 및 T-600으로 구성된 TiO<sub>2</sub> 전극으로 제조한 경우는 시판되는 P25를 사용한 경우보다 광전변환 효율이 높게 관측이 되었다. 이러한 현상은 본 연구에서 합성한 TiO<sub>2</sub>가 순수한 anatase 구조를 가지고 있으며, 염료 흡착량과 결정성 또한 P25보다 우수하기 때문인 것으로 예상된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 TiCl<sub>4</sub>를 출발물질로 하여 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 가수분해법으로 합성하였다. Anatase TiO<sub>2</sub>를 합성하기 위하여 ammonium sulfate를 이용하였다. 또한 입자의 크기를 조절하기 위하여 400 °C 및 600 °C에서 소성하였다.

염료감응형 태양전지의 TiO<sub>2</sub> 전극층의 특성에 따른 효율을 평가하기 위해 크기가 다른 T-400, T-600 및 T-400과 T-600을 혼용하여 사용하였다. 다층구조를 갖는 TiO<sub>2</sub> 전극의 경우 각각의 입자로부터 이루어진 전극에 비해 J<sub>sc</sub>가 크게 증가하여 광전변환 효율이 향상되었다. 또한 다층구조 및 T-600으로 구성된 태양전지는 시판되는 P25로 제조한 태양전지보다 효율이 높게 관측되었다. 따라서 비표면적과 표면상 태수를 고려하여 작은 입자와 큰 입자의 TiO<sub>2</sub>를 적절하게 혼용하여 사용한다면 우수한 광전변환 효율을 보이는 태양전지를 제작할 수 있을 것으로 판단된다.

## 감 사

이 연구는 2008년도 2학기 계명대학교 대학원 학술연구논문장학금 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
2. H. Wang, J. He, G. Boschloo, H. Lindström, A. Hagfeldt, and S. E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 2529 (2001).
3. S. Hore, E. Palomares, H. Smit, N. J. Bakker, P. Comte, P. Liska, K. Ravindranathan Thampi, J. M. Kroon, A. Hinsch, and J. R. Durrant, *J. Mater. Chem.*, **15**, 412 (2005).
4. S. Ito, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **76**, 3 (2003).
5. S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2576 (1997).
6. J. Nissfolk, K. Fredin, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17715 (2006).
7. H.-J. Koo, J. H. Park, B. J. Yoo, K. C. Yoo, K. K. Kim, and N.-G. Park, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 677 (2008).
8. S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, P. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **18**, 1202 (2006).
9. S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, and A. Hinsch, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **90**, 1176 (2006).
10. Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, and H. Arakawa, *Coordinat. Chem. Rev.*, **248**, 1381 (2004).
11. Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8981 (2003).
12. W. E. Vargas, *J. Appl. Phys.*, **88**, 4079 (2000).
13. J. Y. Bae, T. K. Yun, S. S. Han, B. G. Min, I. Bako, and S.-H. Suh, *Rev. Roum. Chim.*, **54**, 773 (2009).
14. K. M. Lee, V. Suryanarayanan, and K. C. Ho, *J. Power Sources*, **188**, 635 (2009).
15. D. S. Kim, S. J. Han, and S. Y. Kwak, *J. Colloid Interface Sci.*, **316**, 85 (2007).
16. H. Wang, J. He, G. Boschloo, H. Lindström, A. Hagfeldt, and S. E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 2529 (2001).