

TiO₂ 광전극 두께와 두 기판 간격에 따른 DSSC의 효율 특성

박한석^{1,a}, 권성열¹, 양 옥²

¹ 부경대학교 전기공학과

² 부경대학교 대학원 전기공학과

DSSCs Efficiency by Thickness of TiO₂ Photoelectrode and Thickness Differences Between Two Substrates

Han-Seok Park^{1,a}, Sung-Yeol Kwon¹, and Wook Yang²

¹ Department of Electrical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

² Graduate School of Electrical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(Received April 20, 2012; Revised June 4, 2012; Accepted June 8, 2012)

Abstract: DSSCs efficiency by thickness of TiO₂ photoelectrode and thickness differences between two substrates studied. DSSCs is made of the doctor blade method and photoelectrode annealing temperature elevated in a different ways. In addition, cells efficiencies of according to the different thickness between TiO₂ photoelectrode substrate and Pt counter electrode was measured. Efficiency of DSSCs made with TiO₂ photoelectrode of 18 μm thickness and the gap difference between the substrate 28 μm shows a highest 4.805% efficiency.

Keywords: DSSC, TiO₂, Photoelectrode, Efficiency

1. 서 론

1991년 스위스 로잔 (Lausanne)공대의 미카엘 그라첼 (Michael Gratzel) 연구팀의 염료감응형 태양전지 (dye sensitized solar cell, DSSC)의 보고 이후 기존 실리콘 태양전지 대비 저렴한 제조비용과 제조의 용이, 친환경적 에너지 그리고 다양한 응용이 가능하다는 장점이 대두되면서 염료감응형 태양전지에 대한 관심이 증가되어 지금까지 많은 연구들이 진행되어 왔다 [1-4].

일반적인 DSSC는 광전극 (photoelectrode), 상대전극 (counter electrode), 염료 (dye), 전해질 (electrolyte)로 구성되어 있으며, 광전극의 재료로는 TiO₂, ZnO, SnO₂와 같은 넓은 에너지 밴드 갭을 가지는 n형 전이금속

산화물들로 구성될 수 있다 [5-10]. 광전극의 재료로써 TiO₂가 현재 가장 많이 사용되고 있다 [11,12]. 이는 TiO₂가 염료 흡착을 극대화할 수 있는 높은 내부 표면적과 비용이 싸고 비교적 쉽게 제작할 수 있으며 화학적으로 매우 안정하다는 장점을 가지고 있다는 점에 있다 [13-15].

본 연구에서는 TiO₂ paste 종류에 따라 형성방법에 따른 광전극의 효율 및 특성이 달라짐으로 상용 TiO₂ paste (Ti-nanoxide paste, particle size 100 ± 20 nm, Tera Korea)를 이용해 doctor blade 방식으로 TiO₂ 광전극의 두께를 달리하여 DSSC를 제작 후 cell의 전기적 특성 및 효율을 측정, 비교하였으며, TiO₂ 광전극의 제작 시 소성온도 상승방식에 따른 효율변화를 측정하였다. 또한 TiO₂ 광전극과 상대전극 기판 간격에 따른 cell의 효율변화를 함께 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 광전극 제작

DSSC의 광전극 기판으로는 FTO (fluorine tin oxide) glass를 사용하였다. 사용된 FTO glass의 가로, 세로 길이는 각각 20 mm, 두께는 2.2 mm이며 면저항은 $7 \Omega/\square$ 이다. FTO glass 표면의 유기물 제거를 위해 아세톤으로 5분 동안 초음파 세척, 무기물 및 기타이물질 제거를 위해 에탄올과 D.I water로 각각 5분 동안 초음파 세척하였다. 세척된 FTO glass를 질소 blowing 후 hot plate 온도 40°C 에서 2분 건조하였다.

건조된 FTO glass에 TiO_2 광전극을 형성하기 위하여 tape (3M scotch magic tape)으로 tape casting 후 doctor blade 방식으로 TiO_2 paste를 성막하였다. Tape casting 작업 시 0.25 cm^2 활성영역 (active area)의 TiO_2 광전극 형성을 위하여 활성영역 이외의 FTO glass 표면에 tape casting하였다. TiO_2 광전극의 두께에 따른 효율변화를 측정하기 위하여 tape casting 두께를 1, 2 그리고 3 layer로 casting하였다. Doctor blade 방식으로 TiO_2 paste를 성막 후 실온에서 30분 동안 leveling하였다. TiO_2 광전극의 결정성 증가 및 효율변화를 측정하기 위하여 소성온도 상승 방식을 각각 달리하여 최고온도 450°C 에서 소성하였다.

TiO_2 광전극의 소성온도 상승방식에 따른 DSSC의 효율변화를 측정하기 위하여 두 가지 방식으로 온도를 상승시켰다. 첫 번째는 일반적인 방식으로 $30^\circ\text{C}/\text{분}$ 상승하여 최고온도 450°C 에서 30분 소성 후 전기로 내에서 80°C 까지 자연 냉각시켰다 (이하 linear 온도 상승이라 칭함) [16]. 두 번째는 300°C 에서 5분, 370°C 에서 5분, 450°C 에서 30분 동안 단계적으로 온도를 상승시켜 소성하였다. 소성 후 기판을 전기로 내에서 80°C 까지 자연 냉각시켰다 (이하 stepwise 온도 상승이라 칭함).

전기로 내에서 자연 냉각된 광전극 기판을 N719염료(cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium) 0.5 mMol)에 12시간 함침하였다. 함침 후 TiO_2 광전극에 흡착되지 않은 염료의 제거와 수분제거를 위해 에탄올로 세척한 후 hot plate 온도 40°C 에서 2분 건조하였다.

2.2 상대전극 제작

상대전극 제작에 사용된 기판은 광전극 제작에서와 같은 규격의 FTO glass를 사용하였다. 액체 전해질 주입을 위해 직경 0.75 mm의 주입구를 FTO glass에 천공하였다. 전해질 주입구를 천공한 FTO glass를 광전극 제작에서와 같은 방법으로 아세톤으로 5분 초음파 세척을 하고, 에탄올과 D.I water로 각각 5분 초음파 세척하였다. 세척된 FTO glass를 질소 blowing 후 hot plate 온도 40°C 에서 2분 건조하였다. 그런 다음 건조된 FTO glass 표면전체에 Pt solution (H_2PtCl_6)을 drop coating하여 전기로에서 400°C 의 온도에서 15분 소성하여 Pt 상대전극을 제작하였다.

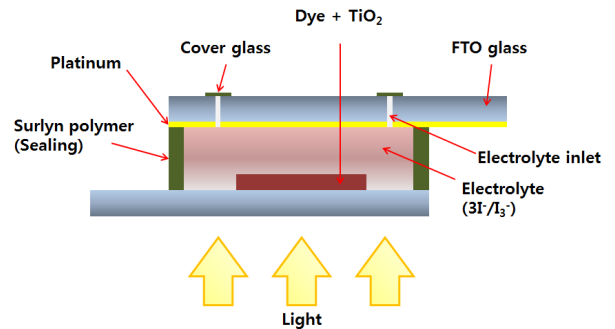


Fig. 1. Side structure of fabricated DSSC.

2.3 DSSC 제작

제작된 전극의 활성영역 가장자리에 surlyn film (Solaronix, $60 \mu\text{m}$)을 고정하고 그 위에 전해질 주입구가 surlyn film의 내부를 벗어나지 않도록 상대전극 기판을 위치시켜 정렬하였다. 두 기판을 클램프로 고정된 후 전기로의 온도 125°C 에서 5분 동안 가열하여 surlyn film과 두 기판을 결합하였다. 결합된 두 기판을 상온까지 자연 냉각시킨 후 상대전극 제작 시 가공한 전해질 주입구를 통해 전해질 (acetonitrile base electrolyte 0.1 M LiI , 0.6 M DMPII , 0.05 M I_2 , 0.5 M TBP)을 주입하고 주입구를 밀봉하여 전해질이 흘러나오지 않도록 하였다. Cell 측면 구조는 그림 1과 같으며, 실제 제작된 DSSC의 사진은 그림 2에 나타내었다.

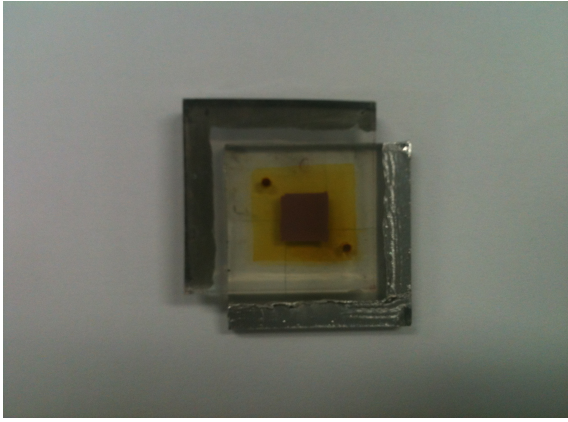


Fig. 2. 0.25 cm² size of fabricated DSSC unit cell.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 광전극의 두께에 따른 cell의 효율

FTO glass를 tape casting하여 doctor blade 방식으로 성막 후 소성된 TiO₂ 광전극의 두께는 SEM (TESCAN, Vega II LSU)을 사용하여 측정하였으며, 그림 3에 나타내었다. 그림 3의 (a)에서 1 layer tape casting의 경우 TiO₂ 전극의 두께가 18 μm이며, 2 layer의 경우 44 μm, 그리고 3 layer의 경우 58 μm인 것으로 나타났다.

제작된 DSSC 효율을 solar cell test system (Newport Stratford, No. 91192 1 kW)으로 측정하였다. AM 1.5 조건 (100 mW/cm²)의 빛을 cell에 조사한 후 측정된 결과 I-V curve는 그림 4에 나타내었다.

TiO₂ 광전극의 두께를 다르게 하여 제작한 DSSC의 개방전압 (V_{oc}), 단락전류 (I_{sc}), 단락전류밀도 (J_{sc}), 충전계수 (fill factor:FF), 최대전류 (I_{max}), 최대전압 (V_{max}), 최대출력 (P_{max}), 효율 (efficiency:EF)를 표 1에 표시하였다.

표 1에서 1 layer tape casting에서의 효율은 2.216%로 2 layer에서 2.102%, 3 layer에서 효율 1.745% 보다 높은 효율을 나타내고 있다. 특히 3 layer tape casting의 경우 TiO₂ 광전극 두께의 증가로 표면준위 (surface state)가 상승하여 전해질과의 재결합이 증가되고 의사 페르미 준위 (quasi fermi level)가 하강하여 이로 인해 V_{oc}가 감소됨을 알 수 있다 [17].

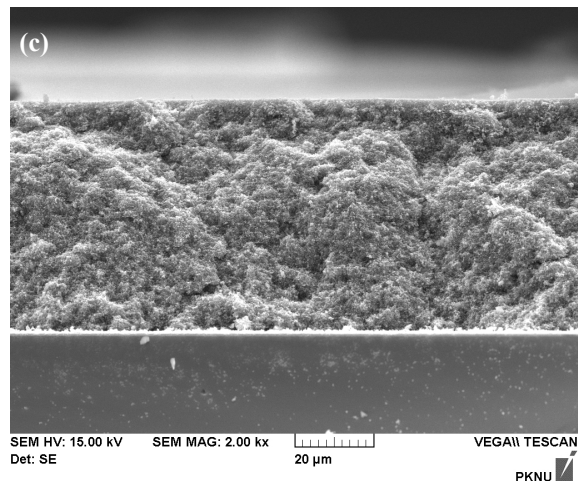
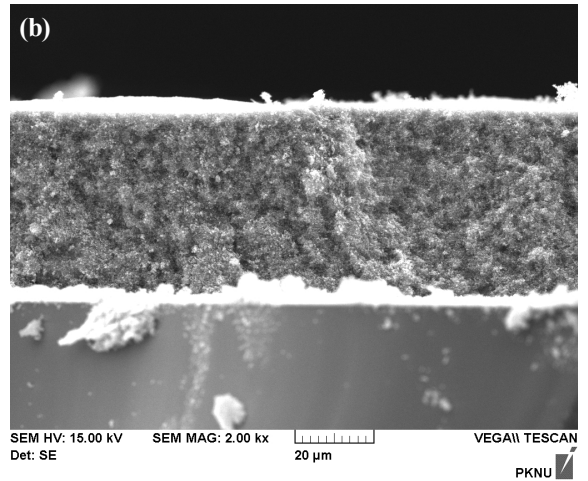
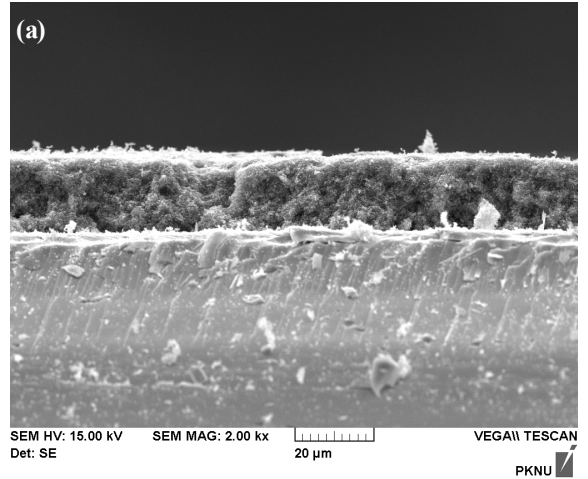


Fig. 3. Thickness of TiO₂ photoelectrode according to the tape casting. (a) 1 layer 18 μm, (b) 2 layer 44 μm, (c) 3 layer 58 μm.

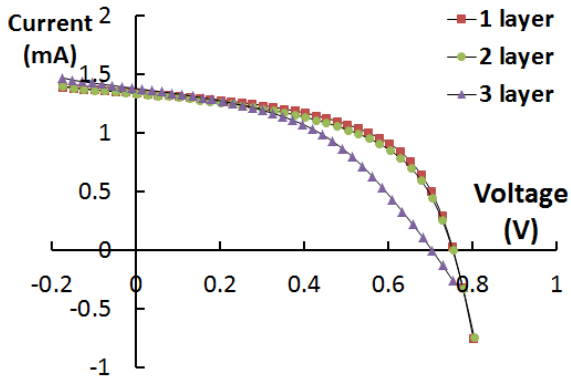


Fig. 4. I-V curve of DSSC according to the thickness of tape casting.

Table 1. Efficiency and electrical properties of DSSC according to the thickness of tape casting.

	1 layer	2 layer	3 layer
$V_{oc}(V)$	0.755	0.752	0.703
$I_{sc}(mA)$	1.341	1.334	1.377
$J_{sc}(mA/cm^2)$	5.366	5.337	5.506
FF(%)	54.708	52.372	45.052
$I_{max}(mA)$	0.959	0.953	0.985
$V_{max}(V)$	0.578	0.552	0.443
$P_{max}(mW)$	0.554	0.526	0.436
EF(%)	2.216	2.102	1.745

또한 1, 2 layer tape casting과 같이 두 기판의 결합에 60 μm surlyn이 사용되어 전해질층의 두께 및 광전극과 상대전극의 간격이 수 μm 로 줄었으며, 이에 따라 전자의 재결합 수명이 짧아져 재결합 속도가 증가되어 효율감소로 이어짐을 알 수 있다 [18].

J_{sc} 의 증가는 앞에서와 같이 TiO_2 광전극이 두꺼워져 염료 흡착량의 증가에 기인한 것으로 보인다. J_{sc} 의 증가보다 큰 V_{oc} 의 감소로 FF와 EF는 1 layer tape casting과의 차이가 각각 9.696%, 0.471% 감소했으며 이는 아래의 FF의 계산식 (1)과 EF의 계산식 (2)로 측정치와 비교 확인할 수 있었다.

$$Fill\ Factor = \frac{P_{MAX}}{P_T} = \frac{I_{MAX} \times V_{MAX}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (1)$$

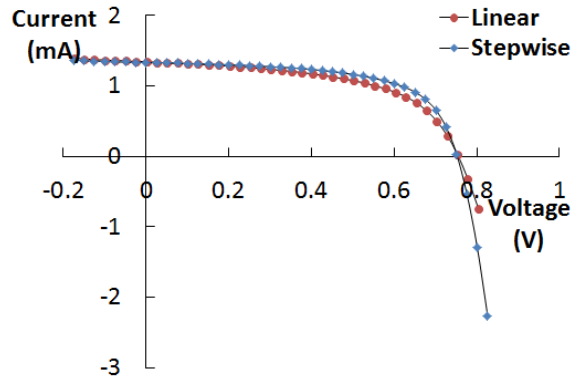


Fig. 5. I-V curve of DSSC according to the way of the annealing temperature rise.

Table 2. Efficiency and electrical properties of DSSC according to the way of the annealing temperature rise.

	Linear	Stepwise
$V_{oc}(V)$	0.755	0.752
$I_{sc}(mA)$	1.341	1.330
$J_{sc}(mA/cm^2)$	5.366	5.320
FF(%)	54.708	61.871
$I_{max}(mA)$	0.959	1.030
$V_{max}(V)$	0.578	0.601
$P_{max}(mW)$	0.554	0.619
EF(%)	2.216	2.476

$$Efficiency = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{Input\ power} \quad (2)$$

Linear 온도상승 방법과 stepwise 온도상승 방법으로 TiO_2 광전극을 제작하였다. TiO_2 광전극 제작 시 소성온도 상승방식에 따른 효율변화를 알아보기 위하여 앞의 실험결과에서 효율이 가장 높게 나온 1 layer tape casting의 조건에서 TiO_2 광전극을 제작하였다.

Linear 온도상승으로 TiO_2 광전극을 형성하여 제작된 cell과 stepwise 온도상승으로 TiO_2 광전극을 형성하여 제작된 cell을 solar cell test system으로 측정된 I-V curve를 그림 5에 나타내었다. Linear 온도상승으로 TiO_2 광전극을 형성하여 제작된 DSSC와 stepwise 온도상승으로 제작된 DSSC의 전기적 특성 비

교해 보면 표 2에서와 같이 stepwise 온도상승으로 제작된 DSSC의 I_{max} , V_{max} 의 증가로 FF가 linear 온도상승으로 제작하였을 때의 54.708%에 비해 61.871%로 증가되었으며 효율 또한 1.745%에서 2.216%로 증가됨을 보였다. Stepwise 온도 상승으로 상승 중간의 온도지속 시간 만큼의 소성시간 증가로 TiO_2 광전극의 결정성이 증가되어 FF가 향상된 것으로 보이며, 앞의 식 (2)에서 보이듯 FF의 증가로 효율이 향상됨을 확인하였다.

3.2 광전극기판과 상대전극기판의 간격에 따른 결과

두 전극 기판 사이의 간격에 따른 효율의 차이 및 전기적 특성을 비교해 보았다. Surlyn을 사용하여 광전극과 상대전극 사이에 전해질이 주입될 수 있도록 공간을 형성하는데, 이 때 surlyn의 두께를 SEM으로 측정된 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6의 (a)의 경우 두 전극이 코팅된 각각의 기판 사이의 surlyn의 두께는 40 μm 이며, (b)의 경우 surlyn의 두께는 28 μm 이다.

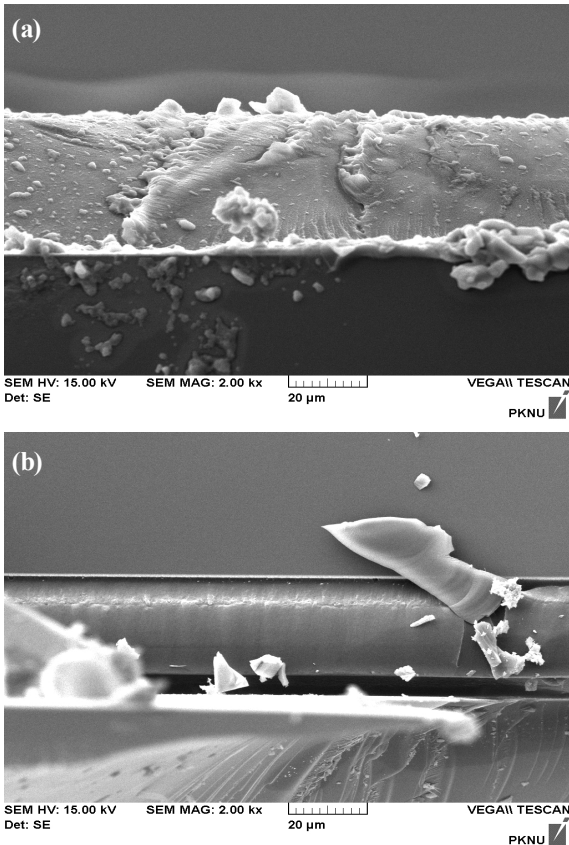


Fig. 6. Thickness of surlyn. (a) 40 μm , (b) 28 μm .

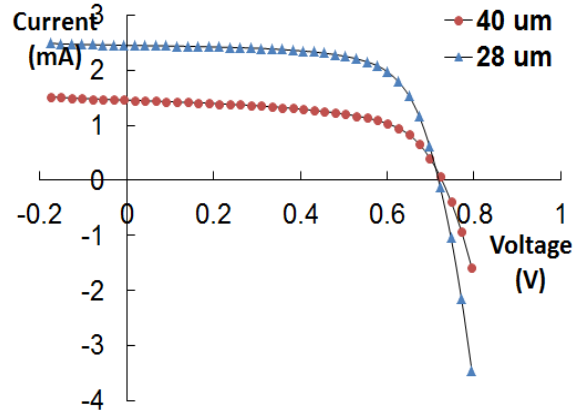


Fig. 7. I-V curve of DSSC according to gap between the substrate.

Table 3. Efficiency and electrical properties of DSSC according to gap between the substrate.

Surlyn thickness	40 μm	28 μm
$V_{oc}(V)$	0.725	0.718
$I_{sc}(mA)$	1.341	2.454
$J_{sc}(mA/cm^2)$	5.839	9.816
FF(%)	59.355	68.143
$I_{max}(mA)$	1.091	2.084
$V_{max}(V)$	0.577	0.577
$P_{max}(mW)$	0.629	1.201
EF(%)	2.516	4.805

광전극과 상대전극 기판의 간격의 차이에 따른 cell의 효율을 solar cell test system으로 측정된 I-V curve를 그림 7에 나타내었으며, V_{oc} , I_{sc} , J_{sc} , FF, I_{max} , V_{max} , P_{max} , EF의 변화를 표 3에 표시하였다.

Surlyn의 두께가 28 μm 일 때의 I_{sc} 의 값이 surlyn의 두께가 40 μm 일 때에 비해 1.113 mA 높게 나타났다. 앞의 식 (1), (2)에서 I_{sc} 의 증가로 J_{sc} 및 효율이 증가되었으며 결과적으로 효율은 2.516%에서 4.805%로 증가되었다. 이는 전해질 층의 두께 증가에 의한 저항의 증가로 I_{sc} 에 영향을 미치는 것으로 보인다 [17].

4. 결론

Tape casting 후 doctor blade 방식으로 TiO₂ 광전극을 성막하여 제작한 DSSC의 효율은 1 layer tape casting의 경우 2.216%로 측정되었다.

TiO₂ 광전극의 소성온도 상승방식을 달리하여 실험한 결과 linear 온도상승으로 제작된 DSSC의 FF가 54.708%인 것에 비해 stepwise 온도상승으로 제작된 DSSC의 FF는 61.871%로 나타났다. 효율 또한 linear 온도상승의 경우 2.216%, stepwise 온도상승의 경우 2.476%로 나타났다.

광전극과 상대전극 기판 사이 간격에 따른 효율 변화의 결과를 보면 제작된 DSSC의 surlyn의 두께가 40 μm일 때 2.516%, 28 μm일 때 4.805%로 보다 높은 효율을 나타내었다.

TiO₂ 광전극의 두께, 소성온도 상승방식, 그리고 광전극 기판과 상대전극 기판의 간격의 차이를 달리하여 제작된 DSSC 제작과 전기적 특성을 조사하였다. 1 layer tape casting, stepwise 온도상승 방식 일 때 TiO₂ 광전극의 두께 18 μm, TiO₂ 광전극 기판과 상대 전극기판의 간격 28 μm인 경우 가장 높은 4.805% 효율을 나타내었다.

감사의 글

“이 논문은 2010학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임 (PK-2010-088)”

REFERENCES

[1] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).

- [2] Y. Zhang, Y. Shen, F. Gu, M. Wu, Y. Xie, and J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 85 (2009).
- [3] L. M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2630 (2007).
- [4] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A. B. F. Martinson, H. V. Ryswyk, and J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.*, **1**, 66 (2008).
- [5] H. J. Kim, D. Y. Lee, and J. S. Song, *J. KIEEME*, **18**, 571 (2005).
- [6] H. Cho, S. G. Yu, and J. W. Cho, *J. KIEEME*, **22**, 269 (2009).
- [7] M. K. I. Senevirathna, P. K. D. D. P. Pitigala, E. V. A. Premalal, K. Tennakone, G. R. A. Kumara, and A. Konno, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, **91**, 544 (2007).
- [8] P. Qin, M. Linder, T. Brinck, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Sun, *Adv. Mater.*, **21**, 2993 (2009).
- [9] B. Tan, E. Toman, Y. Li, and Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4162 (2007).
- [10] C. S. Chou, Y. J. Lin, R. Y. Yang, and K. H. Liu, *Adv. Powder Technol.*, **22**, 31 (2011).
- [11] Y. Zhang, J. Zhang, P. Wang, G. Yang, Q. Sun, J. Zheng, Y. Zhu, *Mater. Chem. Phys.*, **123**, 595 (2010).
- [12] H. G. Jung, Y. S. Kang, and Y. K. Sun, *Electrochim. Acta*, **55**, 4637 (2010).
- [13] S. Ito and M. Gratzel, *Thin Solid Films*, **516**, 4613 (2008).
- [14] H. J. Koo and N. G. Park, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 667 (2008).
- [15] X. G. Zhao, E. M. Jin, and H. B. Gu, *J. KIEEME*, **24**, 427 (2011).
- [16] K. S. Hwang and K. R. Ha, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 405 (2010).
- [17] S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem.*, **B106**, 10004 (2002).
- [18] C. Lee, W. Kang, M. J. Ko, K. Kim, and N. G. Park, *J. Sol. Energy Eng.*, **132**, 021104 (2010).