

광산란층을 이용한 염료감응형 태양전지의 특성

엄태성¹, 최형욱^{1,a}

¹ 가천대학교 전기공학과

The Performance of Dye-sensitized Solar Cell Using Light-scattering Layer

Tae Sung Eom¹ and Hyung Wook Choi^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

(Received June 15, 2012; Revised June 20, 2012; Accepted June 22, 2012)

Abstract: As an alternative energy, Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have received much attention due to low cost manufacturing procedure and high energy consumption rate. Incorporating scattering centers in the nanocrystalline photoanode or additional scattering layers on the nanocrystalline photoanode is an effective way to enhance the light harvest efficiency of the photoanode and the performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs). The light scattering abilities of these scattering layers also depend on the relative sizes and phase of the particles in the layers. A higher surface area is normally obtained using large particle sizes. Therefore, transparent high surface area TiO₂ layers and an additional scattering layer consisting of TiO₂ - Rutile 500 nm paste with relatively larger particles are attractive. In this work, we investigate the applicability of a hybrid TiO₂ electrode (or a working electrode with a light scattering layer) in a DSSCs. We fabricate various thin films using TiO₂ paste 20 nm and TiO₂ paste 500 nm. As a result, the efficiency of the a single structure thin film was 3.35% and the efficiency as scattering layer of hybrid structure thin film was 4.36%, 4.73%.

Keywords: DSSCs, TiO₂, Scattering layer, Screen printing

1. 서 론

가까운 미래에 화석연료의 고갈은 새롭고 안정적인 청정 에너지원을 필요로 한다. 이에 전력 생산 방법의 개발은 대체 에너지원들에 대한 세계적인 요구 증가에 따라 필수적이다. 태양전지 기술은 그러한 문제들에 대한 유망한 해결책으로 고려되어지고 있다. 염료 분자와 나노결정형 금속 산화물 그리고 유기 액체 전해질로 구성된 염료감응형 태양전지는 기존의

실리콘 기반 태양전지와 비교하여 간단한 제작과정과 낮은 생산비용을 특징으로 하고 있다 [1-3]. 또한 염료감응형 태양전지는 투명성과 다양한 색상 구현이 가능함과 동시에 장기간 수명연장이 보장 될 수 있다는 전망과 함께 다양한 응용 가능성이 있기 때문에 세계적으로 많은 연구자와 기업들이 집중적인 연구를 진행하고 있다. 염료감응형 태양전지의 상용화를 위해서는 에너지 변환 효율이 향상되어야 한다 [3-5]. 염료 감응형 태양전지는 세부적으로, 태양에너지를 흡수하는 염료 및 TiO₂ 광흡수층과 전자를 전달하는 TCO층, Pt 또는 C의 상대전극층, 그리고 염료에서

공급된 에너지 준위를 환원시키기 위한 전해질층의 세부분으로 구분된다.

광전효율을 향상시키기 위한 방향으로 새로운 염료의 개발, 전극의 나노구조 개선, 전해질 개발 등을 들 수 있다 [5-8]. 이중 전극의 나노구조에서 입자 크기가 작은 TiO₂ 층의 사용은 염료의 흡착을 증가시킨다. 하지만 작은 입자들은 낮은 광 산란을 하게 되고 TiO₂ 층에 큰 입자들로 구성된 광 산란층을 추가함으로써 향상된 광 산란을 얻을 수 있다 [9-12].

본 논문에서는 염료감응형 태양전지의 입사되는 빛을 효율적으로 활용하기 위해 광산란층 (500 nm TiO₂ paste)을 사용하여 다양한 구조의 복합전극을 제작하였다. 광산란층이 염료감응형 태양전지의 미치는 영향과 나노사이즈에 따른 DSSCs 효율에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 TiO₂ 전극의 제작

FTO-glass를 D. I water, I.P.A (isopropanol), ethanol 순서로 세척을 하였다. FTO-glass와 광전극의 결합력을 높이기 위해 기판을 TiCl₄ 수용액에 70°C에서 30분 간 함침 후 D. I water와 ethanol로 세척하였다. 그리고 20 nm의 TiO₂ paste (ENBKorea)와 500 nm의 TiO₂ paste (ENBKorea) 사용하여 screen printing 방법으로 TiO₂ paste를 코팅시켜 전극을 형성하였다. TiO₂가 코팅된 박막은 유기물 제거 및 결정성장을 위해 250°C에서 15분 건조시킨 후 450°C 15분, 열처리를 하였다. 그림 1은 다양한 구조의 염료감응형 태양전지 모식도이다. 그림 1의 (a), (b), (c)는 20 nm와 500 nm TiO₂ paste의 나노입자 크기와 두께에 따른 효율 변화를 알아보기 위해 실험 (a), (b)는 20 nm TiO₂ paste를 screen printing을 사용하여 3 - 4회 코팅하였고, (c)는 500 nm TiO₂ paste만을 사용하여 단일 구조의 DSSCs 제작하였다. 그림 1에 (d), (e), (f), (g)는 광산란층의 효율변화를 확인하기 위하여 20 nm와 500 nm paste를 사용하여 복합 전극을 제작하였다.

TiO₂ 박막의 결정 구조적 특성은 Rigaku사의 D/MAX-2200 XRD (x-ray diffractometer)장비를 이용하여 측정하였다. 제작된 20 nm와 500 nm를 사용한 복합 광전극의 표면 및 측면 형태는 Hitachi사의

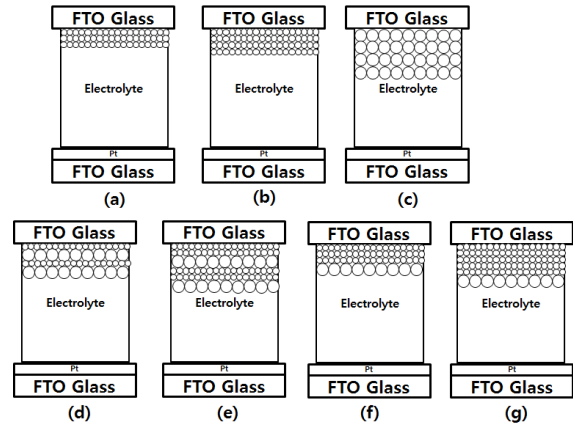


Fig. 1. Different TiO₂ photoelectrode structure. (a) 20/20/20 nm, (b) 20/20/20/20 nm, (c) 500/500/500/500 nm, (d) 20/500/20/500 nm, (e) 20/20/500/20/20/500 nm, (f) 20/20/20/500 nm, (g) 20/20/20/20/20/500 nm.

S-4700 SEM (scanning electron microscope) 장비를 이용하여 측정하였다.

2.2 Pt 상대전극 제작

전해질의 산화 환원 (redox) 반응을 돕는 상대전극은 FTO glass 기판위에 스펀코팅법을 이용하여 Pt를 코팅하였다. Pt촉매 전극에 사용할 용액은 H₂PtCl₆와 isopropanol alcohol을 용매로 하여 5 mM의 농도로 혼합하여 초음파 세척기를 이용하여 충분히 분산시킴으로써 제작되었다. 준비된 염화백금산 수용액을 spin coater 장비를 이용하여 1,000 rpm의 속도로 30초 간 고르게 코팅시킨 후 furnace에 넣고 450°C의 온도로 30분 간 열처리하여 상대전극을 제작하였다.

2.3 DSSCs 제작

염료감응형 태양전지 셀은 5 mm × 5 mm 크기의 셀로 제작하였다. 염료감응형 태양전지 셀 제작을 위해 사용된 염료는 N719 (Solaronix)를 사용하였다. 광전극에 염료의 흡착을 위해 염료와 에탄올 100 mL를 0.5 mM의 농도로 혼합하여 염료 용액을 제작한 후 제조된 TiO₂ 광전극을 염료 용액에 상온에서 24시간 동안 함침 하여 가시광영역 등의 햇빛이 차단된 곳에서 TiO₂에 충분히 흡착시킨다. 염료의 흡착이 끝나면 에탄올을 이용하여 세척 건조한다. 준비된 광전극과

상대전극을 hot melt sealant (60 μm)의 sealing 재료를 사용하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 oven에서 10분 간 열처리를 통해 샌드위치 형태로 부착시킨 후 두 전극 사이에 전해질 (I^-/I_3^-)을 주입한다. 전해질을 주입 후 주입구를 cover glass를 이용하여 밀봉하였다. 염료감응형 태양 전지 셀의 I-V curve 및 변환효율 등의 특성은 solar simulator를 이용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 제작된 TiO_2 박막의 결정구조이다. (a)는 20 nm TiO_2 paste만을 이용한 박막으로 (101), (004) 피크를 보여주며 이 피크는 저온에서 안정적인 수십 나노 크기를 갖는 전형적인 anatase상이다. (c) 500 nm TiO_2 paste를 이용한 박막의 경우 (110), (101) 피크를 보여주며 이 피크는 고온에서 안정적이며 anatase상 보다 비교적 입자 크기가 큰 전형적인 rutile상 특성을 확인할 수 있었다. (d), (f)의 경우 서로 다른 입자 사이즈의 TiO_2 paste를 동시에 사용하여 anatase상과 rutile상이 혼재되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

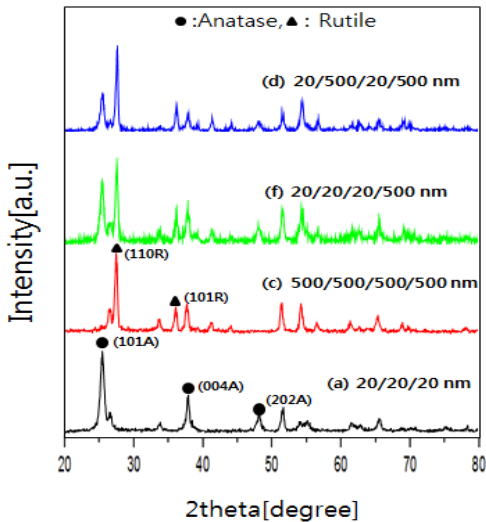


Fig. 2. XRD patterns of the TiO_2 layer.

그림 3은 20 nm paste와 500 nm paste를 단일전극 구조로 제작한 셀의 I-V 곡선을 나타내었다. 실험 (a)와 같이 제작된 DSSCs 전극 두께는 12 μm 이고, 실험 (b)와 같이 제작된 DSSCs 두께는 16 μm 이다.

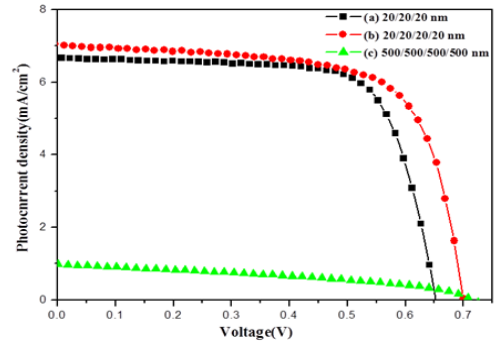


Fig. 3. Photocurrent and voltage curves of the DSSCs prepared with working pressures.

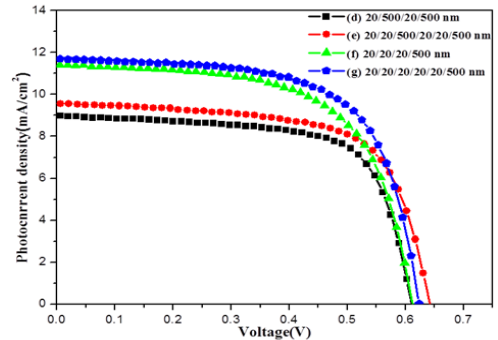


Fig. 4. Photocurrent and voltage curves of the DSSCs prepared with working pressures.

두께가 증가함에 따라서 J_{sc} 의 값이 다른 요인들에 비해 많이 증가함을 볼 수 있다. TiO_2 층이 두꺼워지면 상대적으로 염료 흡착량이 증가되어 전류량과 효율이 증가한다. 20 nm의 TiO_2 paste만 사용하여 코팅한 DSSCs가 500 nm TiO_2 paste를 코팅한 DSSCs 보다 효율이 높게 나타났다. 입자 크기가 클 경우 빛의 산란효과는 얻을 수 있지만 비표면적이 작아지고 염료의 흡착이 적어 효율이 낮게 나타남을 알 수 있다.

그림 4는 20 nm paste와 500 nm paste를 사용하여 복합 전극구조로 제작된 DSSCs I-V곡선을 나타내었다. 실험 (d)-(g)의 경우 전극 구조를 변화를 주어 광 흡수층은 20 nm의 TiO_2 paste를 사용하고 광산란층을 500nm TiO_2 paste로 사용하였다. 실험 (g)와 같이 제작된 DSSCs의 $V_{oc} = 0.62$ V, $J_{sc} = 11.7$ mA/cm 2 , FF = 64.85% EF = 4.73%로 가장 높은 효율이 나왔다. 산란층을 지니지 않은 실험 (a),(b) 보다 효율이 약 35% 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 효율증가 원인은

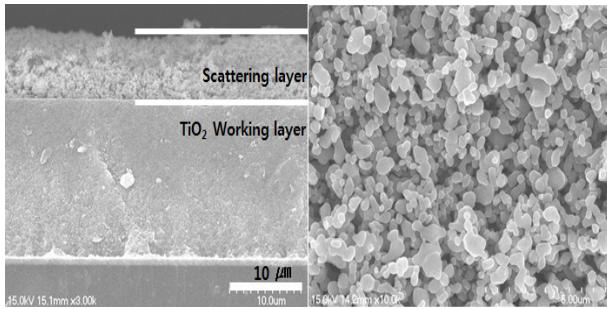


Fig. 5. SEM images of TiO₂ layer.

Table 1. Photovoltaic performances of the DSSCs prepared with different working pressures.

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
(a)	6.66	0.65	71.81	3.12
(b)	7.03	0.70	68.12	3.35
(c)	0.98	0.71	39.69	0.27
(d)	8.97	0.61	68.61	3.76
(e)	9.56	0.64	66.35	4.07
(f)	11.41	0.61	62.51	4.36
(g)	11.70	0.62	64.85	4.73

산란층의 효과에 의한 광 에너지가 증가하여 감광염료의 여기 효과가 증대되어 전류밀도의 상승을 동반하게 되기 때문이다 [13]. 실험 (d), (e)의 경우 실험 (g)보다 효율이 낮게 측정되었다. 이는 산란층의 작은 비표면적은 적은 염료 흡착량과 working layer의 두께와 비율에 따라 scattering 효과가 다르기 때문이다 [14].

그림 5는 실험 (g)에 단면과 표면의 SEM 이미지이다. Working layer TiO₂ 20 nm paste와 scattering layer 500 nm paste를 screen printing 방식으로 코팅하여 16 μm의 working layer와 6 μm의 scattering layer를 제작하였다.

표 1에서 보여주는 바와 같이 광산란층은 광 산란 효과에 의해 광의 경로를 길게 하여 염료가 빛을 흡수하는 양을 증가시켜 전자 발생을 증가시킨다. 따라서 Jsc는 증가하게 된다. FF (fill factor)는 표 1(c)이외에는 거의 변하지 않았으며, 표 1(c)는 작은 비표면적에 의해 염료흡착이 거의 이루어지지 않아 Jsc 또

한 매우 낮은 수준을 보여준다. Voc는 염료와 광전극의 두께에 따라 변화하게 된다 [15]. 500 nm TiO₂ paste를 사용할 때 약간의 감소를 보이거나 큰 변화는 보이지 않았다.

4. 결론

염료감응형 태양전지의 광전환 효율을 향상시키기 위해 광 산란층을 이용하여 다양한 방법으로 DSSCs를 제작하였다. 광전극으로는 20 nm 크기의 TiO₂ anatase particle이 Jsc 7.03 mA/cm² 효율 3.35%로 높은 광전환 효율을 나타내었다. 광산란층으로 사용하기 위한 TiO₂ particle은 입자 크기에 따라 광 산란 효과가 다르며 500 nm 크기의 TiO₂ rutile particle을 광산란층으로 사용하였을 때 효율 증가를 관찰할 수 있었고, 20 nm TiO₂ anatase particle을 코팅한 뒤 마지막으로 광산란층을 사용하였을 경우 가장 높은 효율 4.37%, 4.73%를 나타내었다. 본 연구의 결과에 따르면 입자크기가 큰 TiO₂ rutile particle을 광산란층으로 사용함으로써 빛의 산란으로 인해 향상된 효율을 얻을 수 있었으며 두께와 비율에 따른 효율차이를 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012년 가천대학교 교내 연구비 지원에 의한 결과임 (GCU-2012-R092).

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- [3] M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **44**, 6841 (2005).
- [4] M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
- [5] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **77**, 89 (2003).
- [6] H. Matsui, K. Okada, and T. Kawashima, T. Ezure, N. Tanabe, R. Kawno, and M. Watanabe, *J. Photoch. Photobio. A: Chemistry*, **164**, 129 (2004).

- [7] S. S. Kim, Y. C. Nah, Y. Y. Noh, J. Jo, and D. Y. Kim, *Electrochim. Acta*, **51**, 3814 (2006).
- [8] M. Gratzel, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, **8**, 171 (2000).
- [9] F. C. Krebs and M. Biancardo, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **90**, 142 (2006).
- [10] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, and A. Hinsch., *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **90**, 1176 (2006).
- [11] J. Ferber and J. Luther., *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **54**, 265 (1998).
- [12] Clifford, J. N. E. Palomares, Md. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, J. Nelson, X. Li, N. J. Long, and J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5225 (2004).
- [13] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media* (The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. New York and Oxford University Press, 1978)
- [14] H. J. Koo, J. Park, B. Yoo, K. Yoo, K. Kim, and N. G. Park, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 677 (2008).
- [15] S. Ito, M. K. Nazreeruddin, M. Grätzel, T. Mizuno, Atsushi, Tanaka, and T. Koyanagi, *IJP*, **517609**, 8 (2009).