

광전극 두께와 표면적 변형에 따른 DSSC의 효율 특성

권성열^{1,a}, 양 옥², 주택원²

¹ 부경대학교 전기공학과

² 부경대학교 대학원 전기공학과

DSSCs Efficiencies of Photo Electrode Thickness and Modified Photo Electrode Surface Area

Sung-Yeol Kwon^{1,a}, Wook Yang², and Ze-yuan Zhou²

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

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

(Received November 29, 2013; Revised January 24, 2014; Accepted January 24, 2014)

Abstract: Photo electrode is an important component for DSSC. DSSCs electrical characteristics and efficiencies fabricated with different TiO₂ photo electrodes thickness and modified phoro electrode surface area were studied. 11 μm TiO₂ photo electrode shows a 4.956% efficiency. The highest short circuit current density was a 9.949 mA/cm². Efficiencies and short circuit current density increased as tape casting thickness decreased. Modified surface area of the photo electrode by needle stamp processing were studied. 200 times needle stamp processing on photo electrodes shows a highest 5.168% efficiency. Also the short circuit current density was a 10.261 mA/cm².

Keywords: DSSC, TiO₂, Photo electrode, Surface area, Efficiency

1. 서 론

1991년 스위스 로잔공대의 미카엘 그라첼 연구팀이 염료감응형 태양전지 (dye sensitized solar cell, DSSC)에 대한 발표를 하였다 [1]. DSSC는 기존 실리콘 태양전지 대비 낮은 단가 그리고 친환경적이라는 장점을 가지고 있다. 또한, 낮은 광량에서도 동작하며, 투명한 전지의 제작이 가능하여 BIPV (building integrated photovoltaic)로 응용이 용이하다 [2,3].

DSSC는 식물의 광합성 작용과 같이 태양에너지를

염료를 통해 전자로 변환되어 산화환원 작용을 통해 발전하는 원리로 제작되어진 태양전지이다. DSSC는 반도체 산화물에 염료 (dye)를 흡착한 광전극 (photo electrode), 상대전극 (counter electrode), 그리고 전해질 (electrolyte)로 구성된다 [4-6]. 그 중 광전극의 재료로 가장 많이 사용되고 있는 TiO₂는 높은 내부 표면적과 제조의 용이성, 화학적 안정성을 가지고 있다 [7-9]. 앞서 말한 바와 같이 DSSC는 광전극의 TiO₂ 표면에 화학적으로 흡착된 염료 분자가 태양광을 받아 전자를 발생시킨다. 그러므로 TiO₂ 층의 두께 및 형성은 염료와 함께 DSSC의 효율을 결정짓는 요소 중 하나이다 [10-12]. 이러한 TiO₂ 층을 형성하는 방법은 닥터 블레이드 (doctor blade), 스핀 코팅 (spin coating) 그리고 스크린 프린팅 (screen printing) 등이 있다 [13-15].

a. Corresponding author; sungyeol@pknu.ac.kr

본 연구에서는 테이프 캐스팅 (tape casting) 두께를 변화시켜 TiO_2 paste를 닥터 블레이드 방법으로 도포 후 소성하여 각각 두께가 다른 광전극을 형성하였다. 광전극 두께를 달리하여 제작된 DSSC의 전기적 특성 및 효율을 측정, 비교하였다. 또한 광전극의 표면적을 변형시키기 위해 니들 스탬프 (needle stamp)로 처리하여 DSSC를 제작 후 전기적 특성 및 효율을 측정, 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 DSSC 제작 과정

광전극과 상대전극 제작에 사용된 기판은 FTO glass (TEC 7, thickness 2.2 mm, Sheet resistance $7 \Omega/\square$, Pilkington)로 광전극 제작 전 아세톤, 에탄올, D.I water로 각각 5분 동안 초음파 세척 후 질소가스를 blowing하여 건조하였다. 그리고 상대전극 제작 전 액체 전해질 주입을 위한 직경 0.75 mm의 주입구를 천공 후 광전극 제작에서와 같은 방법으로 세척, 건조하였다.

FTO glass 위에 테이프 캐스팅 후 닥터 블레이드 방식으로 TiO_2 paste (Ti-nanoxide paste, particle size 100 ± 20 nm, Tera Korea)를 도포하였다. 그리고 전기로에서 450°C 의 온도로 30분 동안 소성하였다. 이후 전기로 내에서 80°C 까지 냉각된 광전극 기판을 N719 염료 (cis-diisothiocyanato-bis (2,2' - bipyridyl - 4,4' - dicarboxylato) ruthenium (II) bis-tetrabutyl ammonium 0.5 mMol) 염료에 24시간 함침하였다 [16]. 그런 다음 에탄올로 흡착된 여분의 염료를 세척한 후 건조하여 광전극 기판을 제작하였다.

상대전극 제작 시 천공 후 세척된 FTO glass에 테이프 캐스팅 후 닥터 블레이드 방식으로 Pt paste (Platisol T, Solaronix)를 도포하였다. 전기로에서 450°C 의 온도로 10분 동안 소성한 후 기판을 전기로 내에서 상온까지 냉각시켜 Pt 상대전극 기판을 제작하였다. 광전극과 상대전극 두 기판의 결합을 위해 surlyn film (Meltonix, Solaronix)을 제작된 광전극 기판의 활성영역 가장 자리에 위치시켜 고정하였다. Surlyn film이 고정된 광전극 기판 위에 상대전극 기판의 전해질 주입구의 위치가 surlyn film의 내부를 벗어나지 않도록 상대전극 기판을 정렬하여 클램프로 고정하였다.

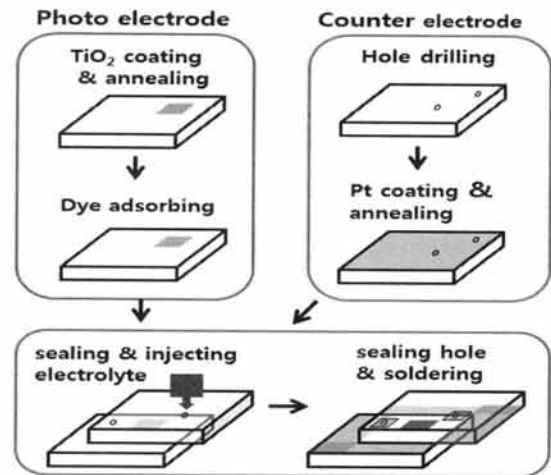


Fig. 1. DSSC fabrication process.

고정된 두 기판을 hot plate 온도 120°C 에서 3분 동안 가열하여 surlyn film과 두 기판을 결합하였다. 상온까지 냉각된 두 기판의 주입구를 통해 전해질 (acetonitrile base electrolyte 0.1 M LiI, 0.6 M DMPII, 0.05 M I₂, 0.5 M TBP)을 주입하고 주입구를 밀봉하여 DSSC를 완성하였다. 그림 1에 DSSC의 제작과정을 간략히 나타내었다.

2.2 두께에 따른 광전극 기판 제작

광전극의 두께가 다른 DSSC의 제작을 위해 0.25 cm^2 활성영역을 제외한 FTO glass 표면에 테이프 캐스팅 시 테이프의 두께와 layer를 달리하여 제작하였다. 테이프의 두께와 layer는 각각 $30 \mu\text{m}$, 1 layer 테이프 캐스팅과 $50 \mu\text{m}$ 로 1, 2, 그리고 3 layer 테이프 캐스팅하였다. 이후 2.1의 DSSC 제작 과정에서와 같이 TiO_2 paste를 도포 후 전기로에서 450°C 의 온도로 30분 동안 소성하였다. 그리고 각각 두께가 다른 TiO_2 층이 형성된 FTO glass를 염료에 함침하여 광전극 기판을 제작하였다.

2.3 표면적 변형에 따른 광전극 기판 제작

광전극의 표면적을 변형시키기 위해 니들 (42.4×0.56 mm, CROWN) 30개를 이용해 니들 스탬프를 제작하였다. 니들 스탬프로 광전극 표면적을 변형하기 위한 공정을 그림 2에 표시하였다. TiO_2 층의 표면에

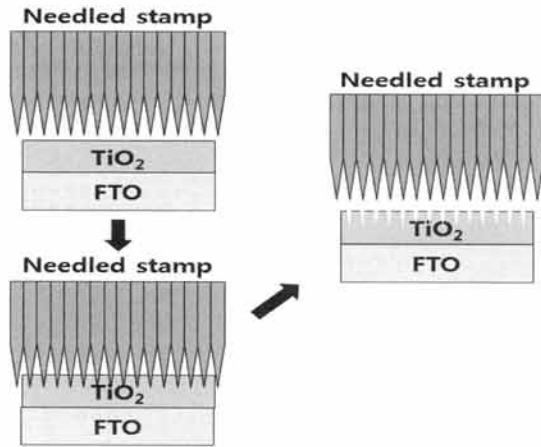


Fig. 2. Needle stamp on the photo electrode fabrication process.

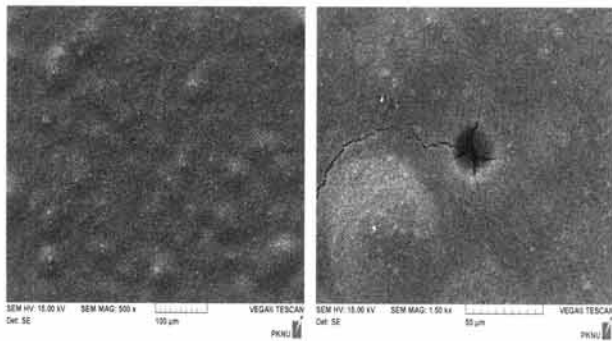


Fig. 3. The photo electrode surface by needle stamp (a) less than 70°C and (b) more than 80°C.

니들 스탬프 처리 시 최적 온도를 실험을 통해 확인하였다. 실험 결과 도포된 TiO_2 를 70°C~80°C 사이에서만 2분 간 열처리하였을 때 니들 스탬프 처리가 가능하였다. 70°C 이하의 온도에서 실험 시 광전극 제작 후 표면의 변화가 나타나지 않았다. 80°C 이상에서는 TiO_2 층 표면이 경화되어 니들 스탬프 처리 이후 크랙 (crack)이 발생함을 확인하였다.

그림 3에 SEM (TESCAN, Vega II LSU)으로 측정된 결과를 나타내었다. 이후 니들 스탬프 처리는 75°C에서 수행하였다. 0.25 cm² TiO_2 광전극 형성을 위하여 FTO glass 표면에 30 μm 테이프를 1 layer 테이프 캐스팅하였다. Hot plate 온도를 75°C로 설정하여 TiO_2 paste가 도포된 FTO glass를 2분 동안 열처리하였다. 그런 다음 TiO_2 층의 표면에 니들 스탬프 처리

하였다. 그림 2와 같이 니들 스탬프 처리 시 각각 100회, 200회로 나누어 처리하였으며, 변형된 기판을 전기로에서 450°C의 온도로 30분 동안 소성하였다. 이후 80°C까지 냉각된 기판을 염료에 24시간 함침 후 표면이 변형된 광전극 기판을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광전극의 두께에 따른 DSSC 측정 결과

30 μm 두께의 테이프를 1 layer, 50 μm 두께의 테이프를 1, 2, 그리고 3 layer 캐스팅하여 광전극 두께를 변화시켜 제작된 TiO_2 층의 측면을 SEM으로 측정하였다. 이 결과를 그림 4에 나타내었다. 측정 결과 30 μm 테이프를 1 layer 캐스팅한 그림 4의 (a)에서 측정된 TiO_2 층의 두께는 11 μm , 50 μm 테이프를 1, 2, 그리고 3 layer 테이프 캐스팅한 그림 4의 (b), (c), (d)의 TiO_2 층의 두께는 각각 15 μm , 27 μm , 그리고 52 μm 로 측정되었다. 측정결과 테이프 캐스팅의 두께가 증가함에 따라 TiO_2 층의 두께는 증가하였으나 비례하여 증가하지 않는 것으로 나타났다.

위 공정과 같이 광전극 두께를 달리하여 제작된 DSSC를 solar simulator(Newport Stratford, No. 91192 1 kW)을 이용하여 측정하였다. 측정 결과 I-V 곡선을 그림 5에 나타내었으며 전기적 특성 및 효율을 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타난 바와 같이 광전극 두께를 11 μm 로 제작한 DSSC의 효율이 4.956%로 가장 높게 나타났으며, 15 μm 에서는 4.378%, 27 μm 에서는 3.875%, 그리고 52 μm 에서는 3.475%로 가장 낮게 측정되어 광전극의 두께가 증가함에 따라 효율이 감소함을 나타내었다. 광전극의 두께가 두꺼워짐에 따라 단락전류밀도는 11 μm 에서 9.949 mA/cm², 52 μm 에서 7.678 mA/cm²로 감소하였다. 개방전압의 경우 11 μm 에서 0.736 V, 27 μm 에서 0.757 V로 증가하였다. 단락전류밀도의 감소는 광전극 두께의 증가에 따른 광전자 이동거리의 증가에 의한 결과로 보이며, 개방전압의 증가는 광전극 두께의 증가에 따른 표면준위 상승과 이에 따른 전해질의 산화환원 준위의 차의 증가에 의한 결과로 보인다 [17]. 이와 같이 광전극의 두께가 증가함에 따라 단락전류밀도의 감소와 비교하여 개방전압의 증가 값이 상대적으로 적어 효율이 감소한 것으로 나타났다. 이를 충전계수 (fill factor : FF) 계산식 식 (1)과 효율 (efficiency : EF) 계산식 식 (2)를

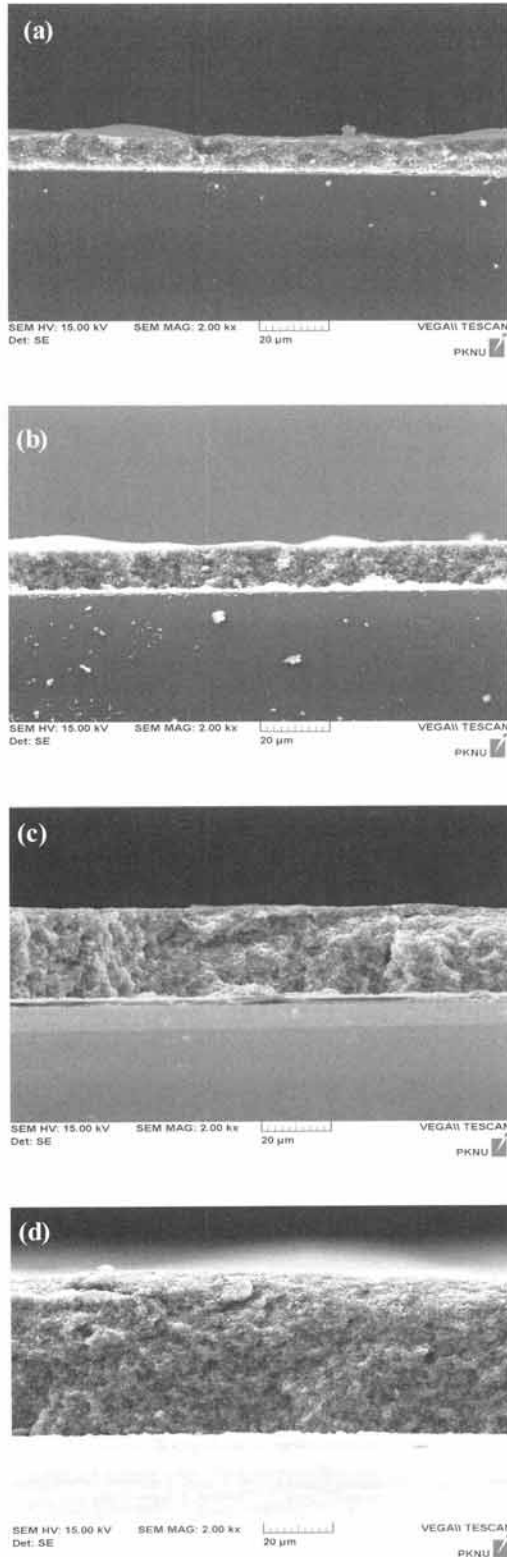


Fig. 4. Thickness of TiO₂ photo electrode. (a) 11 μm, (b) 15 μm, (c) 27 μm, and (d) 52 μm.

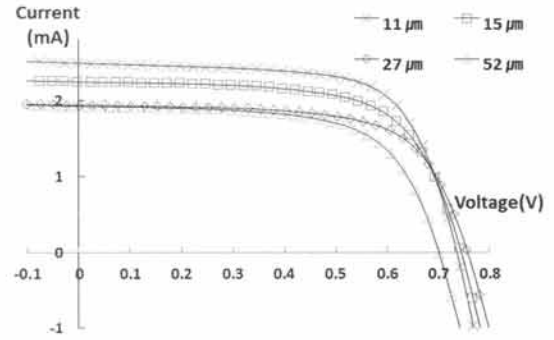


Fig. 5. I-V curve by different thickness of photo electrode.

Table 1. Electrical properties and efficiency by different thickness of photo electrode.

Thickness(μm)	11	15	27	52
Voc(V)	0.736	0.745	0.757	0.701
Isc(mA)	2.487	2.240	1.937	1.919
Jsc(mA/cm ²)	9.949	8.962	7.750	7.678
Fill Factor(%)	67.688	65.587	66.016	64.534
Imax(mA)	2.175	1.922	1.601	1.621
Vmax(V)	0.570	0.570	0.605	0.536
Pmax(mW)	1.239	1.095	0.969	0.869
Efficiency(%)	4.956	4.378	3.875	3.475

통해 다시 확인하였다. 광전극 두께가 52 μm일 경우 개방전압이 0.701 V로 크게 감소한 이유는 TiO₂ 두께가 증가함에 따른 표면준위 상승으로 재결합 증가로 인한 결과로 보인다 [17].

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

$$Efficiency = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times F.F}{Input\ power} \quad (2)$$

3.2 광전극 표면적 변형에 따른 DSSC 측정 결과

광전극의 표면적을 니들 스탬프로 변형하여 제작된 DSSC를 solar simulator로 측정하였다. 측정 결과

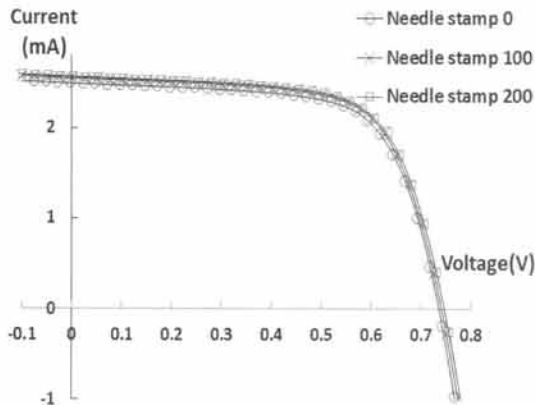


Fig. 6. I-V curve by different thickness of photo electrode.

I-V 곡선을 그림 5에 나타내었으며 전기적 특성 및 효율을 표 1에 나타내었다.

니들 스탬프로 처리하지 않은 DSSC의 효율은 4.956%이며, 100번 처리 시 효율은 5.108%로 측정되었다. 그리고 200번 처리 시 효율은 5.168%로 가장 높게 측정되었다. 니들 스탬프로 200번 이상 처리 시 효율은 큰 차이를 보이지 않았다. 개방전압의 경우 니들 스탬프로 처리하지 않은 DSSC에서 0.736 V로 측정되었으며, 100번 처리 시 0.741 V, 그리고 200번 처리 시 0.747 V로 증가되었다. 또한, 단락전류밀도 역시 처리하지 않은 DSSC의 9.949 mA/cm^2 로 측정되었으며, 100번 처리 시 10.198 mA/cm^2 , 그리고 200번 처리 시 10.261 mA/cm^2 로 증가되었다. 충전계수의 경우 니들 스탬프로 처리하지 않은 DSSC에서 67.688%로 가장 높게 측정되었으며, 100번 처리 시 67.591%, 그리고 200번 처리 시 67.443%로 가장 낮게 측정되었다. 이는 단락전류와 개방전압의 증가와 비교하여 최대전류와 최대전압의 증가가 상대적으로 적어 나타난 결과로 충전계수 (fill factor : FF) 계산 식 (1)을 통해 확인하였다 [18].

광전극의 표면을 변형한 DSSC와 변형하지 않은 DSSC를 비교하였을 때 변형 시 충전계수는 감소하였지만 상대적으로 큰 단락전류밀도와 개방전압의 증가로 효율이 상승하였음을 효율 (efficiency : EF) 계산 식 (2)를 통해 확인하였다. 이는 광전극의 표면적의 변형에 따라 전해질 산화반응 면적이 증가된 것에 따른 단락전류의 밀도 증가와 광전극 표면적 증가로 인한 표면준위 상승에 따른 효율 증가로 보인다 [19].

4. 결론

본 실험에서는 광전극 두께와 니들 스탬프로 표면적을 변형시켜 제작된 DSSC의 전기적 특성 및 효율을 측정하고 각각 비교하였다.

광전극의 두께를 달리하여 제작된 DSSC의 효율을 측정된 결과 광전극 두께 $11 \mu\text{m}$ 에서 4.956%로 가장 높게 측정되었으며 $15 \mu\text{m}$, $27 \mu\text{m}$, 그리고, $52 \mu\text{m}$ 에서 각각 4.378%, 3.875%, 그리고, 3.475%로 측정되어 광전극의 두꺼워짐에 따라 효율이 감소됨을 확인하였다. 광전극의 두께가 두꺼워짐에 따라 단락전류 밀도는 $11 \mu\text{m}$, 9.949 mA/cm^2 에서 $52 \mu\text{m}$, 7.678 mA/cm^2 로 감소함을 보였다. 개방전압의 경우 $11 \mu\text{m}$ 에서 0.736 V로 측정되어 이후 $27 \mu\text{m}$ 에서 0.757 V까지 증가하였으나 $52 \mu\text{m}$ 에서 표면준위 상승으로 인해 0.701 V로 감소함을 보였다. 또한 단락전류와 개방전압의 증가와 비교하여 상대적으로 더 큰 최대전류와 최대전압의 감소로 인한 충전계수의 증가를 확인하였다.

광전극을 변형시켜 제작된 DSSC의 효율을 측정된 결과 니들 스탬프로 처리하지 않은 DSSC의 효율은 4.956%로 측정되었으며, 100번 처리 후 효율은 5.108%로 측정되었다. 그리고 200번 처리 후 효율은 5.168%로 가장 높은 효율이 측정되었다. 니들 스탬프로 200번 이상 처리 시 효율은 큰 차이를 보이지 않았다. 단락전류밀도의 경우 니들 스탬프로 처리하지 않은 DSSC의 9.949 mA/cm^2 에서 200번 처리 시 10.261 mA/cm^2 로 증가하였다. 개방전압 또한 니들 스탬프로 처리하지 않은 DSSC의 0.736 V에서 200번 처리 시 0.747 V로 증가하였다. 광전극의 표면적 변형을 통한 단락전류와 개방전압의 증가에 따른 효율 증가를 확인하였다.

감사의 글

“이 논문은 2013년도 부경대학교 자율창의 학술연구비 (C-D-2013-0516)에 의하여 연구되었음.”

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 353, 737 (1991).
- [2] L. M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 2630 (2007).
- [3] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A.B.F. Martinson, H.

- V. Ryswyk, and J. T. Hupp, *Energy & Environmental Sci.*, 1, 66 (2008).
- [4] Y. Zhang, Y. Shen, F. Gu, M. Wu, Y. Xie, and J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 85 (2009).
- [5] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A.B.F. Martinson, H. V. Ryswyk, and J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.*, 1, 66 (2008).
- [6] S. Y. Kwon, W. Yang, and Z. Y. Zhou, *J. KIEEME*, 26, 3 (2013).
- [7] Y. Zhang, J. Zhang, P. Wang, G. Yang, Q. Sun, J. Zheng, and Y. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 123, 595 (2010).
- [8] H. G. Jung, Y. S. Kang, Y. K. Sun, *Electrochimica Acta*, 55, 4637 (2010).
- [9] S. Ito and M. Gratzel, *Thin Solid Films*, 516, 4613 (2008).
- [10] H. J. Koo and N. G. Park, *Inorg. Chim. Acta*, 361, 667 (2008).
- [11] X. G. Zhao, E. M. Jin, and H. B. Gu, *J. KIEEME*, 24, 427 (2011).
- [12] S. Y. Kwon, W. Yang, and Z. Y. Zhou, *J. KIEEME*, 25, 7 (2012).
- [13] B. Munkhbayar, S. H. Huang, J. H. Kim, K. Y. Bae, M. K. Ji, H. S. Chang, and H. M. Jeong, *Electrochimica Acta*, 80, 1 (2012).
- [14] X. Z. Liu, Z. Huang, K. X. Li, H. Li, D. M. Li, L. Q. Chen, and Q. B. Meng, *Chinese Phys. Lett.*, 23, 2606 (2006).
- [15] H. Chang, C. H. Chen, M. J. Kao, S. H. Chien, and C. Y. Chou, *Appl. Surf. Sci.*, 275, 15 (2013).
- [16] K. S. Hwang and K. P. 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. B*, 106, 10004 (2002).
- [18] Y. Lee and M. Kang, *Mat. Chem. Phys.*, 122, 1 (2010).
- [19] V. Dhasa, S. Mudulia, S. Agarkara, A. Ranaa, B. Hanoyerb, R. Banerjeea, and S. Ogale, *Sol. Energy*, 85, 6 (2011).