

은 나노 입자를 이용한 염료감응형 태양전지의 효율 향상 효과

정행운¹, 홍경진^{2,a}

¹ 한국광기술원 레이저연구센터

² 광주대학교 전기전자공학과

Affected Enhance of Dye-Sensitized Solar Cells Using Silver Nanoparticle

Haeng Yun Jung¹ and Kyung Jin Hong^{2,a}

¹ Laser Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 61007, Korea

² Department of Electrical & Electronic Engineering, Gwangju University, Gwangju 61743, Korea

(Received October 27, 2017; Revised November 22, 2017; Accepted November 27, 2017)

Abstract: In this study, e-beam equipment was used to form silver nanoparticles on thin films of TiO₂ to increase the efficiency of dye-sensitized solar cells and improve the annealing process. TiO₂ thin films with nanoparticle photoelectrodes were fabricated in individual units for use in dye-sensitized solar cells. The characteristics of dye-sensitized solar cells were compared to those of the prepared TiO₂ photoelectrode with and without nanoparticles. The dye-sensitized solar cells with silver nanoparticles showed a significant increase in the electric current density compared with the pure TiO₂ dye-sensitized solar cell and improved the solar conversion efficiency to 27.89%. The increased density of electric current increased the extent of light absorption of the dye owing to the plasmon resonance of the nanoparticles at the local surfaces. This phenomenon led to increased light scattering, which in turn increased the current density of the dye-sensitized solar cells and improved the solar conversion efficiency.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, Surface plasmon resonance, Ag nanoparticles

1. 서론

염료감응형 태양전지는 저비용, 고효율 태양전지로서 전망이 밝다. 염료감응형 태양전지는 약 12%의 광전 변환 효율이 보고된 바 있다 [1].

그러나 염료감응형 태양전지는 상용화되기 전 더 높은 효율이 요구된다. 효율을 개선하기 위한 한 가지 가능성이 있는 개념은 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized

surface plasmon resonance, LSPR)이다. 금속 나노 입자를 이용한 LSPR은 표면이 강화된 Raman spectrophotometer [1] 광학 안테나 [2] 및 TiO₂ 광촉매 [3]의 응용과 함께 중요한 영역이 되고 있다.

금속 나노 입자의 표면상의 LSPR이 빛에 의해 여기될 때, 조사된 빛은 금속 나노 입자의 표면에서 산란되고 흡수되며, 강한 전자기장을 갖는 소멸파가 표면에 생성된다 [4]. 소멸파는 운반되지 않고 오히려 나노 입자의 표면에 국한되어 표면으로부터 금속 나노 입자 자체의 직경보다 작은 거리에 남아 있게 된다. LSPR 효과는 라만 산란 및 광 흡수와 같은 광학 현상을 향상시키고 강화 수준은 유전 상수, 거리, 입자 크기, 입자 모양 및 광파장과 같은 매개 변수에 크게 의존하므로 재료와 표면의 조합에 따라 상태가 달라진다 [5].

a. Corresponding author; tronichkj@gwangju.ac.kr

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

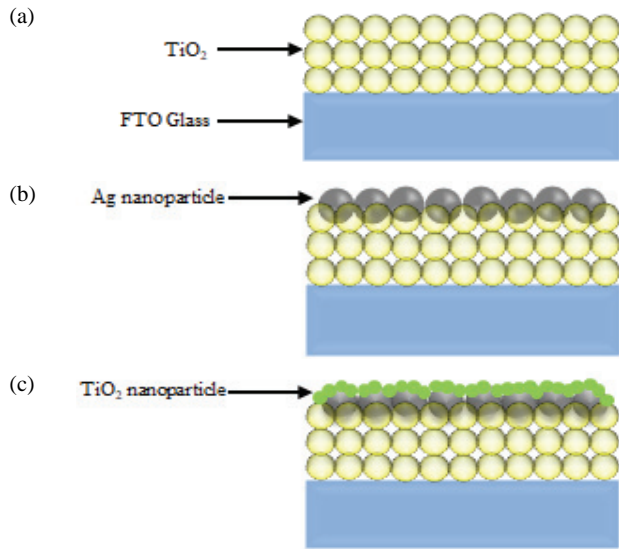


Fig. 1. Scheme images of (a) TiO₂ coated on FTO, (b) silver coated on TiO₂ electrode, and (c) TTIP treated on silver nanoparticles.

최근 표면 플라즈몬에 의해 성능이 강화된 실리콘 반도체 태양전지가 보고된 바 있다 [6]. 염료감응형 태양전지는 염료를 통해서 염료감응형 태양전지로부터 가시광선 및 원적외선을 효과적으로 흡수하기 위한 효율 개선이 많이 시도되어 왔다 [7].

염료는 빛을 흡수하는 데 중요한 역할을 한다. 광전자 캐리어를 생성하고 이러한 캐리어들은 TiO₂ 전도대로 주입된다. 따라서 염료의 수확 효율에 관해서는, 염료에 의해 직접 자극된 캐리어의 수는 염료감응형 태양전지의 성능에 영향을 미친다 [8]. 따라서 염료감응형 태양전지의 성능을 향상시키는 가장 효과적인 방법은 염료의 광 수확 효율을 향상시키는 것이다.

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 성능을 향상시키고자 광 전극으로 사용되는 TiO₂ 박막 위에 전자-빔 증착 장비를 이용하여 Silver 박막을 형성시키고, 어닐링 과정을 통하여 구형의 입자를 형성하여 염료감응형 태양전지를 제작하였다. Ag 나노 입자를 TiO₂ 박막 위에 형성함으로써 흡착된 염료 분자들 사이에서 일어나는 에너지 이동에 관해 분석하였고, Silver 나노 입자와 전해질 간의 산화 현상을 보호하고자 TTIP를 이용하여 전처리를 실시하였다. 이를 통해 제작된 염료감응형 태양전지의 성능과 Ag 나노 입자들의 메커니즘에 대해 조사하였다. 본 연구에서 제안된 구조의 모식도를 그림 1에 나타내었다.

2. 실험 방법

2.1 Silver 증착

제작된 TiO₂ 박막에 Silver 나노 입자를 형성하고자 전자-빔 증착 장비를 이용하였다. Silver 증착 시 챔버 내의 진공도는 1×10^{-6} Torr 이하를 유지하도록 하였고, 증착 속도는 $0.5 \text{ \AA} \cdot \text{sec}$ 로 유지하였다. Ag 증착 두께는 70 \AA 으로 모든 샘플에 동일한 두께로 증착하였다. TiO₂ 박막 위에 형성된 Ag 박막은 구형을 만들기 위해 어닐링 공정을 진행하였다. 어닐링 온도는 450°C 로 진행하였고, 시간을 30 sec 로 하여 진행하였다.

2.2 TiO₂ 분말 합성 및 페이스트 제조

본 연구에서 사용된 TiO₂ 분말은 졸-겔 방법을 이용하여 합성하였다. 출발물질로는 TTIP (titanium tetra-isopropoxide, Aldrich)와 증류수를 이용하였으며, HCl (hydrochloric acid, Aldrich)은 촉매로서, TBAOH (tetrabutylammonium hydroxide, Aldrich)는 촉매와 분산제로 사용하였다.

우선 1 L의 증류수에 147 ml의 TTIP를 첨가하고 50°C 로 설정한 반응조를 사용하여 300 rpm에서 1시간 동안 교반하였고, 1시간 후 0.05 M의 HCl과 0.0025 M의 TBAOH를 첨가하여 45시간 동안 혼합하였다. 혼합된 용액은 120°C 의 공기 분위기에서 28시간 동안 건조하여 TiO₂ 분말을 얻었다.

염료감응형 태양전지의 광 전극은 합성한 TiO₂ 분말 2 g과 증류수 7 ml, 증점제인 AA (acetylacetone, aldrich) 0.68 ml 및 바인더인 HPC (hydroxypropyl cellulose, Aldrich) 0.6 g을 사용하였고 페이스트 믹서(PDM-300, DAE HWA TECH, Korea)를 이용하여 1,250 rpm으로 3시간 동안 혼합하여 제조하였다.

2.3 염료감응형 태양전지 제작

제작된 순수한 TiO₂ 박막과 Ag 구형 입자가 형성된 TiO₂ 박막은 solaronix의 N719 [Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanato-bis (2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) bis (Tetrabutyl ammonium)] 염료를 에탄올 용매에 0.5 mM로 제조한 후 4시간 동안 침지시켜 염료를 흡착하여 광 전극으로 제작하였다.

상대전극은 백금 촉매 졸(Pt catalysts sol, Solaronix)을 광 전극 제작 시 사용한 닥터블레이드 방법으로 전도성 기판에 코팅하여 450°C에서 30분 동안 열처리하여 제작하였다.

제작된 광 전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하였고 그 사이에 I^-/I_3^- 의 산화/환원 종으로 3-MPN (3-methoxy propionitrile, 99%, WaKo) 10 ml 용매에 LiI (Lithium iodide, 99.9%, Aldrich), I_2 (Iodine, 99.99%, Aldrich), DMP II (1,2-dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide, Solaronix) 및 4-TBP (4-tert-butyl pyridine, Aldrich)을 각각 0.5, 0.05, 0.6 및 0.5 M의 비율로 12 시간 동안 교반하여 용해시킨 전해질을 주입하여 염료 감응 태양전지 단위 셀을 제작하였다.

2.4 분석 방법

TiO₂ 박막 위에 형성된 Ag 구형의 형태 특징은 주사전자현미경(S-4700, Hitachi, Japan)을 통해 분석되었다.

TiO₂ 박막 위에 형성된 Ag 구형의 화학종 분석과 Ag의 분포 형태를 분석하기 위해 분산형 X-ray spectroscopy (EDX, S-4700, Hitachi, Japan)를 이용하였다.

샘플들의 UV-가시 흡수 스펙트럼을 알아보기 위해 UV-vis-NIR spectrophotometer (Cary 5000, Varian)을 이용하였다.

제작된 염료감응형 태양전지는 내부저항을 관찰하기 위하여 임피던스 분석기(ZAHNER IM6, Germany)를 이용하였고 측정조건은 10^{-1} ~ 10^5 Hz의 주파수 영역에서 5 mV의 진폭으로 측정하였다.

염료감응형 태양전지의 전자 전달 시간과 전자 재결합 시간은 각각 IMPS (intensity-modulated photocurrent spectroscopy, Ivium Technologies, Netherlands)와 IMVS (intensity-modulated photocurrent spectroscopy, Ivium Technologies, Netherlands)로 측정하였다. 전자주입속도는 청색발광 다이오드(465 nm)를 이용한 분광학적 방법으로 10% 모듈레이션하에서 10^3 ~ 10^{-1} Hz의 주파수 및 단락전류 조건으로 측정하였으며 재결합 시간은 개방전압 조건하에서 측정하였다.

염료감응 태양전지의 전기적 특성인 개방전압(V_{oc}), 전류밀도(J_{sc}), 충전율(FF) 및 광전 변환 효율(η)의 측정은 1,000 W Xenon 램프와 AM 1.5G 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템(Polaronix K300, McScience, Korea)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TiO₂ 박막 위에 Ag 나노 입자의 형성, 입자의 크기 등을 살펴보았다. 그림 2는 Ag-TiO₂ 박막의 FE-SEM 이미지와 EDX 측정 결과를 나타내었다. 그림 2(a)는 FTO 위에 Ag 나노 입자 형성 박막의 표면 이미지이다. Ag 나노 입자는 평균 직경이 50 nm를 나타냈다. 그림 2(b)는 TiO₂ 위에 Ag를 증착시키고 어닐링 한 후 박막의 표면 이미지이다.

이미지상 TiO₂와 Ag가 식별되지 않기 때문에 실제 Ag 나노 입자들 형성 유무를 확인하고자 화학종 분석을 실시하였다. 그림 2(c)의 EDX 스펙트럼에서 TiO₂ 광 전극에 Ag 나노 입자가 형성되었음을 확인하는 확실한 근거를 얻었다. 이 스펙트럼에서 Ti peak, O peak, 및 Ag peak가 나타났다. 이것은 Ag 나노 입자가 TiO₂ 박막 위에 형성됨을 시사한다. Ag 나노 입자는 광 전극 상의 TiO₂와 비교하여 Ag 입자 함량이 0.15%로 매우 낮기 때문에 염료 흡착에 영향을 미치지

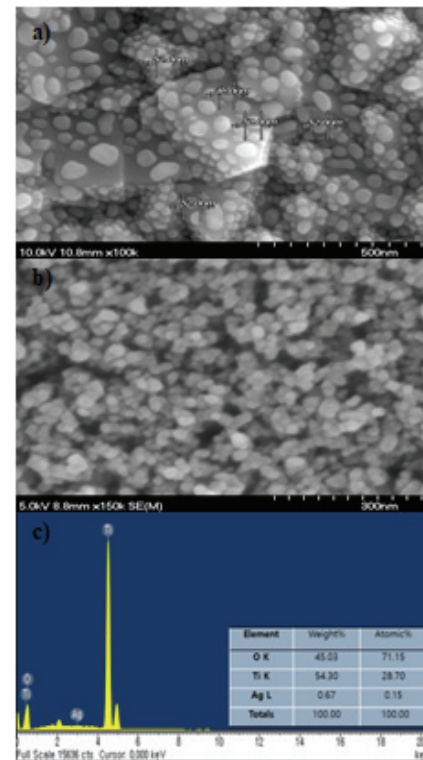


Fig. 2. FE-SEM images of (a) Ag nanoparticle on FTO, (b) Ag nanoparticle on TiO₂ depending on the annealing, and (c) EDX analysis of the Ag nanoparticles on TiO₂.

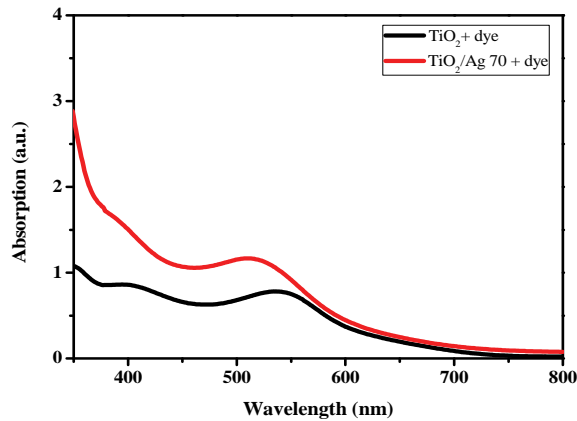


Fig. 3. Absorption spectrum of TiO_2/dye and $\text{TiO}_2/\text{Ag 70}/\text{dye}$ films.

지 않을 것으로 판단된다.

TiO_2 박막 위에 Ag 나노 입자의 흡수 스펙트럼을 알아보려고 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그림 3은 염료(N719) $\text{TiO}_2 + \text{dye}$, $\text{TiO}_2 + \text{Ag 70} + \text{dye}$ 박막에 대한 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다. N719 염료의 광학 흡수 스펙트럼은 530 nm 부근에서 가시광 영역에서 최대 흡수 피크를 나타낸다. $\text{TiO}_2 + \text{Ag 70} + \text{dye}$ 흡수 피크는 $\text{TiO}_2 + \text{dye}$ 박막의 흡수 피크보다 높게 나타났다. Ag 나노 입자를 포함한 시료에서 단파장으로 이동하였다. TiO_2 위에 형성된 Ag 나노 입자들이 주변의 Ag와 결합하여 pentamers, hexamers 및 heptamers를 형성하면 입자 간 거리가 커짐에 따라 플라즈몬 공명 파장이 단파장 쪽으로 이동하게 된다 [9]. 또한, 광 흡수의 증가는 입자를 조사하는 빛의 파장이 전자 플라즈마 주파수와 공진할 때 Ag 나노 입자 주위에 현저하게 향상된 전자기장을 발생시킨다 [10]. 따라서 Ag 나노 입자 주변의 강한 전자기장은 염료 분자의 광 흡수 효율을 현저히 향상시킬 것이며 이는 Ag 나노 입자가 형성된 염료감응형 태양전지에서 증가된 광전류로 관찰될 것으로 생각된다.

Ag 나노 입자가 형성되어 제작된 염료감응형 태양전지의 광전류-전압 곡선의 특성을 알아보려고 J-V를 측정하였다. 그림 4는 측정된 J-V 곡선을 나타내고 그에 대응하는 성능 파라미터는 표 1에 나타내었다. Ag- TiO_2 의 염료감응형 태양전지는 광전 변환 효율이 TiO_2 염료감응형 태양전지의 광전 변환 효율보다 높게 나타났다. TiO_2 염료감응형 태양전지는 개방전압 0.707 V, 전류밀도 $15.35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, fill factor 56.48%, 광전 변환 효율이 6.13%로 나타났다. $\text{TiO}_2 + \text{Ag} + \text{TTIP}$ 의 염료감응형 태양전지는 개방전압 0.727 V, 전류밀도 22.42

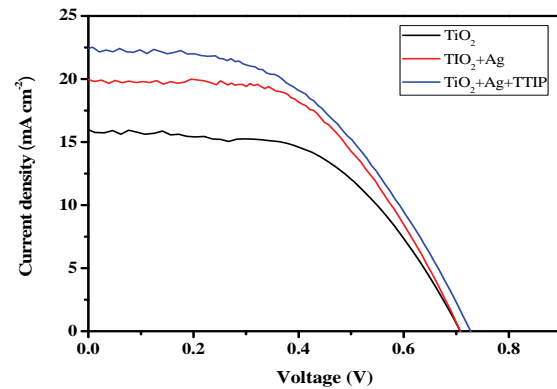


Fig. 4. Photocurrent density-voltage (J-V) curves of the TiO_2 DSSC and Ag nanoparticles with DSSCs.

Table 1. Photovoltaic parameters of TiO_2 and silver nanoparticles with DSSC.

Sample	Voc (V)	Jsc ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	FF (%)	Efficiency (%)
TiO_2	0.707	15.35	56.48	6.13
$\text{TiO}_2 + \text{Ag}$	0.707	19.94	53.17	7.50
$\text{TiO}_2 + \text{Ag} + \text{TTIP}$	0.727	22.42	48.14	7.84

$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, fill factor 48.14%, 광전 변환 효율 7.84%로 나타났다. $\text{TiO}_2 + \text{Ag} + \text{TTIP}$ 샘플의 광전 변환 효율은 TiO_2 샘플에 비해 약 27.89%의 증가를 보였다. TiO_2 , $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ 및 $\text{TiO}_2 + \text{Ag} + \text{TTIP}$ 에 대한 염료감응형 태양전지의 광전 변환 효율은 각각 6.13%, 7.50% 및 7.84%로 나타났다.

Ag 나노 입자가 형성되어 제작된 염료감응형 태양전지의 임피던스 측정 결과를 그림 5에 나타내었고 EIS 파라미터는 표 2에 요약하여 나타내었다. 일반적으로 나이퀴스트(Nyquist) 선도에서는 전도성 기판의 면저항에 주로 영향을 받는(R_s), Pt 상대전극과 전해질 사이의 전하 이동(R_1) 및 광 전극/염료/전해질 사이의 계면 저항(R_2)을 나타낸다 [11].

본 연구에서는 광 전극/염료/전해질 계면에서의 전하 이동과 관련된 LSPR에 대한 영향에 초점을 맞추었다(R_2). 저항 R_2 는 TiO_2 염료감응형 태양전지에 비해 $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ 염료감응형 태양전지가 더 낮게 나타났다. 또한 $\text{TiO}_2 + \text{Ag} + \text{TTIP}$ 염료감응형 태양전지의 저항 R_2 가 더 낮아짐을 확인하였다. 이는 LSPR 효과가 향상된 전자기장으로 인해 염료에서 많은 전자가 생성되어 TiO_2 전도대로 이동함에 따라 염료감응형 태양전지의

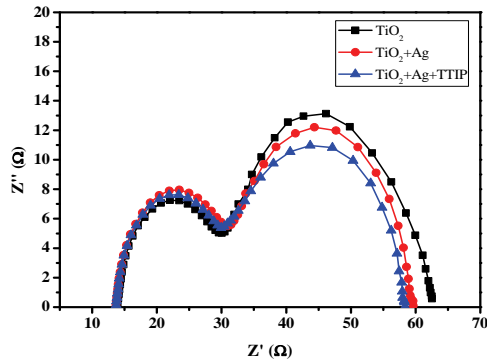


Fig. 5. Electrochemical impedance spectroscopy of TiO_2 DSSC and Ag nanoparticle with DSSCs.

Table 2. Electrochemical impedance spectroscopy parameters of TiO_2 DSSC and Ag nanoparticle with DSSCs.

Sample	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)
TiO_2	13.87	16.16	32.51
TiO_2+Ag	13.68	16.08	29.12
$\text{TiO}_2+\text{Ag}+\text{TTIP}$	13.71	16.23	28.35

전류밀도가 높아짐에 따라 낮은 R_2 저항을 나타낸 것이다. 또한 $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ 염료감응형 태양전지의 경우 보호층 없이 전해질에 노출되어 산화로 인해 전해질의 I_3^- 와 재결합하게 된다. 따라서 광전 변환 효율과 마찬가지로 염료감응형 태양전지의 전류밀도가 낮아진 것으로 판단된다.

Ag 나노 입자와 TTIP 처리 전후의 LSPR 효과에 따른 염료감응형 태양전지의 전하 수송 능력을 알아보고자 전자 전달 시간(τ_e)과 전자 재결합 시간(τ_r)을 계산하여 그림 6(a)와 (b)에 나타내었고, 파라미터는 표 3에 요약하여 나타내었다. 1 V 인가전압 기준에서 Ag 유무에 따른 TiO_2 전하 능력과 Ag에 TTIP 처리 전후의 전하 능력을 파라미터는 표에 요약되어 있다. TiO_2 염료감응형 태양전지의 전자 전달 시간은 1.41×10^{-3} ms이고, $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ 염료감응형 태양전지와 $\text{TiO}_2 + \text{Ag} + \text{TTIP}$ 염료감응형 태양전지의 전자 전달 시간은 1.33×10^{-3} ms, 1.22×10^{-3} ms로 나타났다. TiO_2 염료감응형 태양전지의 전자 재결합 시간은 1.92×10^{-2} ms이고, $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ 염료감응형 태양전지와 $\text{TiO}_2 + \text{Ag} + \text{TTIP}$ 염료감응형 태양전지의 전자 재결합 시간은 2.07×10^{-2} ms, 2.82×10^{-2} ms로 나타났다. 이것은 $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ 염료감응형 태양전지 샘플의 경우 전해질의 산화 이온과 반응하여 전자가 이동하는 통로에 표면 트래핑이 많이 존재하게 되고 그에 따라

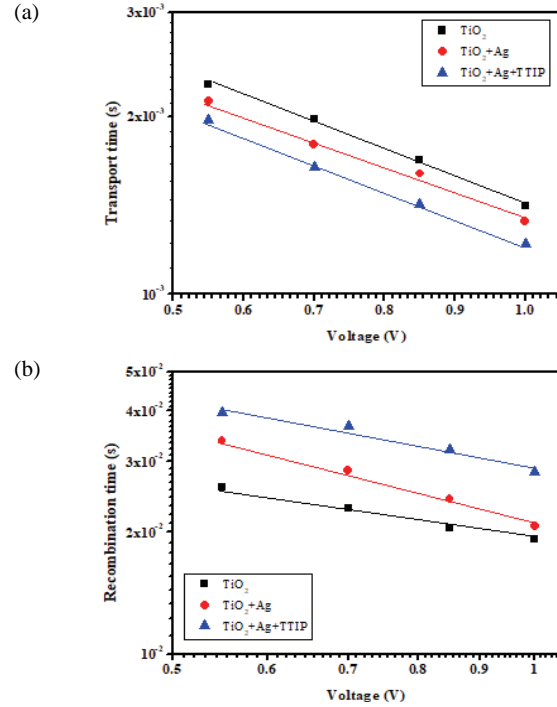


Fig. 6. Charge capabilities of electron in TiO_2 DSSC and Ag nanoparticle with DSSCs. (a) electron transport time and (b) electron recombination time.

Table 3. Charge capability parameters of TiO_2 DSSC and Ag nanoparticle with DSSCs.

Sample	Transport time (ms)	Recombination time (ms)
TiO_2	1.41×10^{-3}	1.92×10^{-2}
$\text{TiO}_2 + \text{Ag}$	1.33×10^{-3}	2.07×10^{-2}
$\text{TiO}_2 + \text{Ag} + \text{TTIP}$	1.22×10^{-3}	2.82×10^{-2}

전자의 이동이 원활하지 못해 제작된 염료감응형 태양전지의 낮은 성능을 갖게 한다.

4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 성능 향상을 위해 TiO_2 박막 위에 구형 Ag 나노 입자를 형성하여 광 전극을 제작하였으며, Ag 나노 입자에 TTIP 처리 전후에 따른 영향에 대해 조사했다.

결과적으로 Ag 나노 입자가 형성된 TiO_2 박막이 일반적인 TiO_2 박막에 비해 광흡수 범위와 강도가 증가함에 따라 적용된 염료감응형 태양전지들의 전류밀도가

증가하였고, 광전 변환 효율 또한 높게 나타났다.

그중 Ag 나노 입자에 TTIP 처리를 한 $\text{TiO}_2 + \text{Ag} + \text{TTIP}$ 염료감응형 태양전지가 가장 높은 전류밀도와 광전 변환 효율을 나타냈다. 이는 TiO_2 염료감응형 태양전지에 비해 광전 변환 효율은 약 27.89%로 증가되었다. Ag 나노 입자에 TTIP 처리를 하지 않은 $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ 염료감응형 태양전지의 경우 전류밀도와 광전 변환 효율이 저하되었다. 이는 Ag 나노 입자들이 전해질이 노출되어 산화 이온과 반응하여 전자의 이동 경로에 많은 트래핑을 만들고 back ward charge transfer 되어 전해질의 I_3^- 와 재결합을 증가시켜 염료감응형 태양전지의 성능이 저하된다는 사실로 설명할 수 있다.

감사의 글

이 연구는 2017년도 광주대학교 대학 연구비의 지원을 받아 수행되었음.

REFERENCES

- [1] K. Kneipp, *Phys. Today*, **60**, 40 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2812122>]
- [2] M. Danckwerts and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 026104 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.026104>]
- [3] K. Chen, C. Durak, J. R. Heflin, and H. D. Robinson, *Nano Lett.*, **7**, 254 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl062090x>]
- [4] J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.*, **337**, 171 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ab.2004.11.026>]
- [5] T. Yatsui, Y. Nakajima, W. Nomura, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **84**, 265 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-006-2328-5>]
- [6] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, *J. Appl. Phys.*, **101**, 093105 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2734885>]
- [7] T. C. Li, A. M. Spokoyny, C. She, O. K. Farha, C. A. Mirkin, T. J. Marks, and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4580 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja100396n>]
- [8] C. Y. Lee and J. T. Hupp, *Langmuir*, **26**, 3760 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/la9031927>]
- [9] M. M. Jiang, H. Y. Chen, B. H. Li, K. W. Liu, C. X. Shan, and D. Z. Shen, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 56 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TC31910E>]
- [10] S. D. Standridge, G. C. Schatz, and J. T. Hupp, *Langmuir*, **25**, 2596 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/la900113e>]
- [11] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, and L. Han, *J. Photochem. Photobiol., A*, **182**, 296 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.030>]