염료감응형 태양전지의 효율 향상을 위한 하이브리드 구조 광전극의 코팅특성

김민희 · 이형우 · 정영근*

부산대학교 하이브리드 소재솔루션 국가핵심연구센터

Coating Property of Hybrid Structured Photo-Electrode to Increase Dye-Sensitized Solar Cells Efficiency

Min-Hee Kim, HyungWoo Lee, and Young-Keun Jeong*

National Core Research Center for Hybrid Materials Solution, Pusan National University,
San 30, Jangjeon-Dong, Geumjeong-Gu, Busan 609-735, Korea

(Received October 11, 2010; Revised October 27, 2010; Accepted November 5, 2010)

Abstract The hybrid structured photo-electrode for dye-sensitized solar cells was fabricated based on the composites of TiO_2 nanoparticles and nanowires. Three samples with different hybrid structures were prepared with 17 vol%, 43 vol%, and 100 vol% nanowires. The energy conversion efficiency was enhanced from 5.54% for pure nanoparticle cells to 6.01% for the hybrid structure with 17 vol% nanowires. For the hybrid structured layers with high nanowires concentration (43 vol% and 100 vol%), the efficiency decreased with the nanowire concentration, because of the decrease of specific surface area, and of thus decreased current density. The random orientations of TiO_2 nanowires can be preserved by the doctor blade process, resulted in the enhanced efficiency. The hybrid structured TiO_2 layer can possess the advantages of the high surface area of nanoparticles and the rapid electron transport rate and the light scattering effect of nanowires.

Keywords : Dye-sensitized solar cell, Hybrid structure, Titania nanowire, Screen printing, Doctor blade

1. 서 론

염료감응형 태양전지는 1991년 스위스의 그라첼(Grätzel) 그룹에 의해 최초로 발표되었다. 기존의 p-n접합 태양전지들은 빛 흡수에 의해 생성된 전자-전공쌍의 분리가 발전을 일으키는 반면, 염료감응태양전지는 전기화학적 원리에 의해 발전하는 화학적 습식 태양전지이다[1-5]. 이는 투명 전도성 기판(Transparent Conductive Oxide)에 광감응 염료가 흡착되어 있는 금속산화물과 전해질 및 상대전극으로 구성되어 있으며, 금속산화물로는 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 등이 사용된다. 널리 사용되는 산화물은 TiO_2 로서 루테튬계 염료(N3, N719)의 LUMO에너지 보다 약 0.2 eV 낮은 곳에 전도띠 에너지가 위치하고 있다. 금속

산화물은 띠틈간격 에너지가 큰 반도체 나노 입자를 사용하는데 이는 비표면적 증가로 인한 광감응형 염료 분자의 흡착량을 향상시키고, 생성된 광전자를 효율적으로 TCO 기판까지 이동시킨다. 그러나 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작아지면 염료 흡착량은 증가하지만 표면상태 수가 증가하여 결함을 제공하는 단점이 있다. 따라서 금속 산화물 입자는 그 크기, 형상, 결정성 그리고 표면 상태 등을 조절함으로써 광전 특성을 변화시킬 수 있다.

염료감응형 태양전지의 작동원리는 금속산화물에 흡착되어 있는 염료가 태양빛을 흡수하면 여기된 염료는 전자-홀쌍을 생성한다. 생성된 전자는 금속산화물의 전도대로 주입되고 전자는 산화물 나노 구조물을 통해 투명 전도성 기판에 전달되어 전류를 발생

*Corresponding Author : [Tel : +82-51-510-2483; E-mail : nano@pusan.ac.kr]

시킨다. 염료 분자에 생성된 홀은 전해질에 의해 산화-환원반응(Redox)으로 다시 환원되어 순환된다[1-5].

그러나 경우에 따라 염료/금속산화물/전도성 기판으로의 전자의 이동 중 계면간의 재결합, 전도도 아래 분포하는 표면상태에 전자가 붙잡히는 트랩 등 전자의 전달이 원활하게 이루어지지 않는 경우가 있다[6-11]. TiO_2 나노와이어는 표면이 빛을 받아 생성된 광전자 혹은 외부로부터 전달된 전자를 신속하게 이동시켜 전자와 정공의 재결합을 억제하고 TiO_2 의 반응효율을 극대화시킨다. TiO_2 나노와이어[12, 13]는 일반 TiO_2 분말이나 박막에 비해 높은 전자 확산도를 가져 많은 연구가 진행 중에 있다[14, 15].

염료감응태양전지의 광전극 코팅은 보통 닥터 블레이드법, 스크린 프린팅법 등[16]을 이용한다. 그러나 구상과 일차원 형상의 나노와이어가 혼합된 하이브리드 구조[17-20]의 경우 코팅방법에 따라 분말의 배향 등의 특성에 영향을 미칠 수 있다.

본 연구에서는 NaOH의 농도를 조절하여 TiO_2 나노와이어와 구상 나노입자로 이루어져 있는 하이브리드 구조의 분말을 합성하고, 이 분말을 이용한 광전극 제조시에 코팅공정이 염료감응형 태양전지의 광전 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 수열합성법을 통한 하이브리드 구조화된 TiO_2 분말 제조

수열합성을 통한 하이브리드 구조 TiO_2 분말의 제조 공정은 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용한 TiO_2 나노 분말은 Degussa AG사의 구상의 P25(통칭)을 사용하였으며, 3, 5, 10 mol의 NaOH 수용액과 혼합한 후 일정 온도와 시간 동안 교반하여 테프론 처리된 스테인레스 오토크레이브에서 130°C 에서 20 시간 합성하였다. 수열합성 후 DI-water와 0.1 mol의 염산, 그리고 에탄올로 수차례 세척하여 하이브리드 구조의 분말을 얻었다.

2.2. 광전극 페이스트 제작

수열합성을 통해 얻어진 TiO_2 분말은 과거의 연구에서 그라첵[21]이 제조한 페이스트 공정을 사용하였으나, 5, 10 mol 처리된 분말의 경우 같은 공정을 거칠 경우 두께조절에 난점이 있었다. 이를 보완하기

Fig. 1. Fabrication scheme of hybrid structured TiO_2 powder by hydrothermal synthesis.

위해 바인더와 분말의 비를 3:1로 조절하여 실험하였다. 실험에서 사용된 바인더는 α -terpinol과 ethyl cellulose이고, 초음파 혼을 이용하여 분말을 분산시켰다.

2.3. 염료감응형 태양전지 제작

제조된 TiO_2 페이스트는 닥터 블레이드와 스크린 프린팅을 이용하여 크기가 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 인 광전극을 가지는 염료감응형 태양전지를 제작하였다. 디바이스의 제작은 먼저 투명전도성 기판(FTO, $8\ \Omega/\text{cm}^2$)에 TiO_2 를 코팅하고 500°C 에서 소성 후, TiCl_4 처리하였다. 이렇게 제조된 광전극에 암실에서 0.3 mmol 농도의 루테늄계 염료(N719, solaronix)를 24 시간 동안 흡착시켰다. 염료흡착이 완료된 광전극은 고순도 에탄올로 수 차례 세척하여 흡착되지 않은 염료를 제거하였다. 백금 상대전극은 스퍼터링을 이용하여 40 nm 두께로 증착하였으며, 요오드 전해질(Solaronix, AN50)은 진공주입법을 이용하여 주입하였다.

2.4. 특성분석

합성된 TiO_2 나노분말의 결정성과 결정구조를 알아보기 위하여 X선 회절분석(XRD, D8 ADVANCE,

Bruker)으로 측정하였다. NaOH농도 변화에 따른 TiO_2 나노와이어와 구상입자를 가지는 하이브리드 구조의 비율을 계산하기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 분말을 관찰하였으며, point method를 이용하여 상분율을 계산하였다. Point method는 일정 배율로 확대된 조직사진에 직교하는 두선이 만난 점과 결정립의 교차수를 이용한 것으로, A상의 상분율(f_A)은 식1과 같이 계산된다.

$$f_A = N_A / L_{total} \quad (1)$$

여기에서 N_A 는 A상의 교차점 수, L_{total} 은 전체 교차점의 수이다.

제작된 TiO_2 전극의 두께는 alpha step profiler (Veeco SLOAN TECHNOLOGY)로 측정하였으며, 광전변 환효율은 Solar simulator(150 W simulator, REC-L11, PECCEL)를 사용하여 표준 조건(AM1.5, 100 mW/cm^2)에서 태양전지의 전류-전압 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열합성한 하이브리드 구조 TiO_2 의 특성

그림 2는 본 연구에서 하이브리드 구조의 TiO_2 전극 막으로 사용하기 위해 각기 다른 NaOH 농도 조건에서 합성된 TiO_2 분말을 500°C에서 소성 후 X선 회절 분석을 한 결과이다. 그 결과 10 mol을 제외한 NaOH 농도 조건에서 합성된 분말은 P25에 존재하는 아나타제상과 루타일상이 같이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 10 mol NaOH 조건에서 합성된 분말은 아나타제 상이 되지 못하고 Na원자가 남아있는 sodium hydrogen titanium oxide상으로 남아 있는 것을 확인하였다. 남아있는 sodium hydrogen titanium oxide는 추가적인 염산세척에 의하여 모두 아나타제 상으로 변환시킬 수 있었다.

그림 3은 NaOH 농도가 증가함에 따라 나노와이어의 비율이 증가하는 것을 확인한 FE-SEM 이미지이다. 각 조건에서 얻은 분말은 지름 15-20 nm, 길이 0.5-2 μm 의 TiO_2 나노와이어가 관찰되었고, point method를 이용해 상분율을 계산한 결과를 표 1에 정리하였다. 10 mol NaOH 조건에서 합성한 TiO_2 는 100% TiO_2 나노와이어를 얻을 수 있었고, 농도가 낮아짐에 따라 나노와이어의 함량이 줄어들

Fig. 2. XRD patterns of P25 powders treated with (a) 0 mol, (b) 3 mol, (c) 5 mol and (d) 10 mol NaOH; A: anatase, R: rutile, S: sodium hydrogen titanium oxide ($\text{Na}_{0.8}\text{H}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_7$).

Table 1. Phase fractions according to NaOH concentration

	P25	3 mol	5 mol	10 mol
f_{nanowire}	0	0.17	0.43	1.00
f_{sphere}	1.00	0.86	0.57	0

었다. 이를 통해 NaOH 농도 조건을 다르게 함으로써 원하는 분율의 분말을 얻을 수 있어, 구상분말과 나노와이어를 각각 합성하여 혼합하는 공정에 비하여 간단한 공정으로 하이브리드 구조의 분말을 제조할 수 있었다.

3.2. 코팅방법에 따른 TiO_2 광전극 특성

그림 4는 스크린 프린팅 방법과 닥터 블레이드법에 의해 코팅된 광전극의 수직단면을 관찰한 FE-SEM 이미지이다. 스크린 프린팅에 의해 코팅된 광전극은 그림 4(a)와 (c)에 나타내듯이 투명 전도성 기판과 수평하게 배열된 나노와이어를 관찰할 수 있었다. 반면 닥터 블레이드 공정으로 코팅된 광전극은 그림 4(b), (d)와 같이 랜덤한 나노와이어의 미세구조를 가졌다. 이는 그림 5(a)의 모식도에서 나타내듯이 스크린 프린팅의 경우, 마스크에 존재하는 개방범위(open area)에 페이스트를 밀어 넣기 위해 스quee지의 활동은 페이스트 내에 존재하는 나노와이어가 전단력에 의해 마스크 표면에 눕게 되고, 코팅결과 나노와이어는 투명 전도성 기판의 수평으로 배향하게 된다. 수평으로 배향된 나노와이어는 전기이동통

Fig. 3. FE-SEM images of TiO_2 powders treated with (a) 0 mol, (b) 3 mol, (c) 5 mol and (d) 10 mol NaOH.

Fig. 4. Cross-sectional FE-SEM images of photo-electrode TiO_2 layer; (a) 5 mol NaOH + screen printing, (b) 5 mol NaOH + doctor blade, (c) 10 mol NaOH + screen printing and (d) 10 mol NaOH + doctor blade.

Fig. 5. Schematic diagrams of (a) screen printing method and (b) doctor blade method for the coating of hybrid structured TiO_2 layer.

Table 2. Performance of DSSCs according to NaOH concentration and coating method

(SP: screen printing, DB: doctor blade)

	P25		3 mol		5 mol		10 mol	
	SP	DB	SP	DB	SP	DB	SP	DB
$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	11.30	11.50	12.60	12.48	3.81	7.50	2.80	3.53
V_{oc}/V	0.69	0.71	0.70	0.72	0.72	0.71	0.70	0.71
Fill Factor	0.67	0.68	0.67	0.67	0.71	0.72	0.65	0.72
Efficiency (%)	5.18	5.54	5.88	6.01	1.93	3.81	1.29	1.81

로와 스캐터링 역할을 효과적으로 수행할 수 없으며, 광전 특성 저하를 초래할 수 있다. 반면, 그림 5(b)에 나타난 닥터 블레이드의 경우 마스크 안에 담겨진 페이스트를 일정높이 이상에서 깎아내기 때문에 랜덤하게 배향되어 있는 나노와이어를 유지할 수 있으며, 나노와이어의 전기적, 광학적 및 기계적 특성을 기대할 수 있다.

3.3. 염료감응형태양전지의 광전 특성

NaOH 농도에 따라 합성된 TiO_2 하이브리드 구조의 광전극을 각기 다른 코팅 방법을 사용하여 염료감응형 태양전지 단위 셀을 제작하였다. 제작된 디바이스의 전류-전압 특성 곡선을 그림 6에 나타내었으며, 주요 특성을 표 2에 정리하였다. 전체적인 특성을 보면 닥터 블레이드 방법이 높은 효율을 나타내었으며, 이는 나노와이어의 배향과 연관된 것으로 예상된다. 그림 4에서 확인 하였듯이 합성된 TiO_2 전극은 스크린 프린팅 과정에서 스퀴지의 운동으로 와

이어가 기판에 수평하게 배향된다. 그 결과 전자를 효과적으로 이동시키지 못하여, 전류밀도가 감소하였다. 10 mol NaOH 조건에서의 낮은 전류밀도는 광전극이 1차원 형상의 나노와이어만으로 이루어져 내부 접촉성(interconnection)이 나쁘기 때문일 것이다. 반면, 나노와이어가 포함되지 않은 순수 구상(P25)에서 코팅 공정에 따른 광전 특성 차이가 나타났다. 이는 한번에 일정 높이를 코팅할 수 있는 닥터 블레이드에 비해 수 차례에 걸쳐 일정 높이를 코팅해야 하는 스크린 프린팅의 공정 특성상 코팅층 사이의 불순물 및 층간 계면 사이의 크랙 등의 결함으로 인하여 생긴 것으로 보인다. 5, 10 mol NaOH 조건에서 제조한 전극은 TiO_2 비표면적 감소로 인해 낮은 전류밀도를 보였지만, 나노와이어가 전자를 신속하게 전달하여 안정된 필팩터(FF)를 얻을 수 있었다. 이러한 필팩터는 금속 산화물 반도체에서의 저항성과 관련되며, 그 값이 높을수록 전자의 재결합(recombination) 및 트랩핑(trapping)이 감소되는 것을 의미한다.

Fig. 6. I-V curves of DSSCs with hybrid structured TiO_2 layer; (a) screen printing method and (b) doctor blade method.

셀의 최고효율은 스크린 프린팅과 닥터 블레이드 공정 모두 3 mol NaOH에서 합성된 TiO_2 전극에서 얻을 수 있었다. 따라서 와이어 형상으로 인한 TiO_2 의 비표면 감소를 최소화 하고 전자 전달효과를 극대화할 수 있는 최적 조건이 3 mol NaOH 용액에서 합성된 하이브리드 구조체라고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 구상과 나노와이어가 복합화된 하이브리드 구조 TiO_2 분말의 수열 합성시 NaOH농도를 조절함에 따라 존재하는 구상/와이어의 비율을 용이하게 조절할 수 있었다. 이와 같은 하이브리드 구조 광전극은 기존의 구상분말로 이루어진 광전극에 비하여 광전 특성이 향상되며, 또한 광전극 코팅방법

에 따라 광전극의 미세구조가 달라져서 광전 효율에 영향을 미칠 수 있는 것을 확인하였다.

하이브리드 구조 TiO_2 광전극은 나노와이어의 비율이 높아지면, 전자전달 능력이 높아져 필팩터(FF)가 향상되지만, 비표면적의 감소로 전류밀도(J_{sc}) 값이 감소하였다. 스크린 프린팅을 이용한 광전극의 코팅 시 스퀴지 이동에 따른 전단력으로 나노와이어가 기판에 수평 배열되는 단점이 있었다. 반면 닥터 블레이드 코팅 공정은 나노와이어의 랜덤한 미세조직을 얻을 수 있었다. 하이브리드 구조 TiO_2 층에 존재하는 나노와이어는 기판에 수평으로 배향되는 것보다 랜덤 할 경우 효과적인 전자전달을 가능하게 한다. 따라서 닥터 블레이드 코팅 공정이 1차원 형상의 나노와이어가 섞여있는 하이브리드 구조체를 만들기 위해 적합하며, 3 mol NaOH 조건에서 합성한 TiO_2 분말이 전극의 비표면적 감소를 최소화 하고, 나노와이어에 의한 전자전달을 효과적으로 이용할 수 있는 최적의 합성 조건이라 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 선도연구센터육성사업 학제간융합분야(NCRC)로부터 지원받아 수행되었습니다(2010-0008-276).

참고문헌

- [1] B. O'Regan and M. Gratzel: Nature Nature, **353** (1991) 737.
- [2] A. Kay and M. Gratzel: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **44** (1996) 99.
- [3] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Humpbry-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel: J. Am. Chem. Soc., **115** (1993) 6382.
- [4] M. S. Kang and Y. S. Kang: J. Kor. Powder Metall. Inst., **12** (2005) 7 (Korean).
- [5] N. G. Park: J. Korean Ind. Eng. Chem., **15** (2004) 265 (Korean).
- [6] G. Benko, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev and V. Sundstrom: J. Am. Chem. Soc., **124** (2002) 489.
- [7] J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik and T. Lian: J. Phys. Chem., **103** (1999) 3110.
- [8] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Gratzel, D. R. Klug and J. R. Durrant: J. Phys. Chem., **100** (1996) 20056.
- [9] A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J.

- Holzbock, A. Meyer and J. Ferber: Prog. Photovolt, **9** (2001) 425.
- [10] A. Kumar, P. G. Santangelo and N. S. Lewis: J. Phys. Chem., **96** (1992) 834.
- [11] S. Y. Huang, G. Schlichthorl, A. J. Nozik, M. Gratzel and A. J. Frank: J. Phys. Chem. B, **101** (1997) 2576.
- [12] Y. Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun and Q. K. Xue: Chem. Phy Lett., **365** (2002) 427.
- [13] E. J. Jin, D. H. Riu, S. H. Huh, C. Y. Kim and H. J. Hwang: J. Kor. Powder Metall. Inst., **15** (2008) 125 (*Korean*).
- [14] V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose and S. Ramakrishna: Mater. Sci. Eng R., **63** (2009) 81.
- [15] J. Frank, N. Kopidakis and Jao van de Lagemaat: Co. Chem Rev., **248** (2004) 1165.
- [16] F. C. Krebs: Sol. Energy Mater. Sol., **93** (2009) 394.
- [17] K. Asagoe, Y. Suzuki, S. Ngamsinlapasathian and S. Yoshikawa: J. Phy: Confer Series, **61** (2007) 1112.
- [18] Y. Suzuki, S. Ngamsinlapasathian, R. Yoshida and S. Yoshikawa: Cen. Euro J. Chem., **4** (2006) 476.
- [19] B. Tan and Y. Wu: J. Phys. Chem. B, **110** (2006) 15932.
- [20] B. Weintraub, Y. Wei and Z. L. Wang: Angew. Chem. Int. Ed., **48** (2009) 1.
- [21] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska and M. Gratzel: Prog. Photovolt: Res. Appl., **15** (2007) 603.