

산처리된 Paste로 제조된 나노 다공질 TiO₂ 전극 막이 염료감응형 태양전지의 효율에 미치는 영향

황경준, 이재욱, 김상채¹, 구할본², 박경희^{2,*}

서남대학교 환경화학공학부

¹목포대학교 환경교육학과

²전남대학교 전기공학과

(see0936@chonnam.ac.kr*)

Influence of Acetic Acid on the Photovoltaic Performance of Ru(II) Dye Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells

Kyung-Jun Hwang, Jae-Wook Lee, Sang-Chai Kim¹, Hal-Bon Gu², Kyung-Hee Park^{2,*}

Department of Chemical Engineering, Seonam University

¹Department of Environmental Education, Mokpo National University

²Faculty of Electric Engineering, Chonnam National University

(see0936@chonnam.ac.kr*)

서론

염료감응형 태양전지 (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)는 나노 다공질 TiO₂ 전극 막, 광감응형 염료, 전해질, 상대전극으로 구성되어진 전기화학적 원리를 응용한 신형 태양전지로서 이 전지는 전기화학적인 원리에 의해 발전을 일으키는 화학적 습식 태양전지이다. 이 전지에서 사용된 TiO₂ 전극 막은 태양광의 흡수량을 증가시키기 위해 가능한 많은 양의 sensitizer를 표면에 흡착시켜야 하고, 이를 위해 높은 비표면적을 지닌 나노 다공질 형상으로 제조되어야 한다. TiO₂ 광전극의 제조방법에는 spin coating, screen printing, doctor blade, spray, squeeze coating 및 CVD (Chemical Vapor Deposition) 등이 있다. 보통 screen printing법과 squeeze printing법에는 수계 및 유기계의 비교적 점도가 높은 paste 상태의 것이 사용이 된다.[1]

균일한 두께의 나노다공성 전극 막을 제조하기 위해서는, 분말 입자들 사이에 응집이 없이 뛰어난 분산특성을 지니는 paste의 제조가 필요하다. Paste의 분산 특성과 투명유리 전극 막간의 결합특성을 높이기 위하여 질산 등의 산 용액을 첨가하여 분말의 표면 상태를 변형시키는 연구가 진행되어 왔다. 하지만 보다 높은 투명 유리 전극 막간의 결합특성과 TiO₂ 입자 상호간의 결합 향상을 위해서는 추가적인 paste 제조방법이 필요하나 체계적인 연구 결과가 보고되지는 않았다.[2]

이 연구에서는 paste에 직접 산처리를 하여 제작된 TiO₂ 전극막 표면 및 내부의 TiO₂ 입자간의 결합 구조와 특성 분석 자료를 통한 염료감응형 태양전지의 효율을 평가하여 최적의 산 종류 및 첨가량을 결정하고자 하였다.

실험

TiO₂ 광전극막 coating을 위해 실험에 사용한 TiO₂ 나노 분말은 직접 sol-gel법으로 합성을 하여 나온 TiO₂-sol을 원심분리 후 450°C에서 소결하여 제조된 anatase상의 분말을 사용하였다. 이렇게 제작된 TiO₂의 입자 크기는 평균 15 ~ 20 nm 였다. 이 분말을 아세트아세톤, PEG, triton X-100, 에탄올, 증류수와 혼합하여 고에너지 Zr ball mill에서 paste화하여 사용하였다. 이 paste에 염산과 아세트산을 각각 0 ~ 1 M(mole/l)의 비율로 첨가한 뒤 일정 시간 혼합하여 TiO₂ 전극 막에 coating을 하였다.

Acetone과 ethanol을 이용하여 세척된 Fluorine-Doped Tin Dioxide (FTO, Asahi Glass, 13

Ω/cm^2) 기판위에 제조된 paste를 떨어뜨린 후 squeeze coating을 하였다. 이렇게 제조된 막의 두께는 약 5 ~ 7 μm 이고 광전극의 유효면적은 0.8 cm^2 로 제작하였다

TiO₂ 분말은 분당 5 °C로 승온하여 450 °C에서 30분간 열처리 하였다. 열처리 후 TiO₂ 광전극은 FE-SEM (HITACHI S-4700)을 이용하여 코팅 박막의 미세 구조를 관찰 하였다. 산처리 된 광전극의 TiO₂ 입자간의 결정 구조의 변화와 조성 분자 분포를 보기 위하여 EXAFS (Rigaku)와 XPS (VG) 분석을 행하였다. EXAFS는 Ti target을 이용 K-edge energy(4966.4 eV)를 조사하여 분석을 하였고 XPS 분석을 위하여 10⁻⁹ Pa 진공상태에서 Non-Monochromatic MgK α X선(1253.6 eV)로 조사하여 결과를 얻었다.

이렇게 제조된 나노다공성 TiO₂ 전극 막을 에탄올 용매에 5 mM로 제조된 Ru계 (Ruthenium 535-bis TBA, Solaronix) 염료에 24시간 침지 시켜 염료가 흡착된 TiO₂ 광전극을 준비하였다. 상대 전극은 FTO 기판 위에 Pt-sol (Pt catalyst / SP, Solaronix)를 이용하여 광전극과 동일하게 열처리 하여 제작 한 후 사용하였다. 이렇게 제조된 두 전극은 hat melt (surlyn)를 이용하여 샌드위치 형으로 조합하고 완전히 접착 후 두 기판 사이에 요오드 이온을 함유하는 전해질을 넣은 후 주입 부위를 epoxy로 막아 전해액이 누수 되지 않게 단위 셀 염료감응형 태양전지를 만들었다. 이 셀을 24시간 aging 한 후 solar simulation system (AM1.5, 1000W Xenon lamp, Thermo-oriel)을 이용하여 에너지 변환 효율을 조사하였다.

결과 및 고찰

이 실험의 핵심은 TiO₂ 나노 paste의 제조에 있어 산 첨가로 TiO₂ 입자간의 결합 구조를 강화하고 Dye에서 여기 된 광전자의 전달을 효율적으로 일어나게 함으로써 염료감응형 태양전지의 효율을 향상을 가져오게 하는데 있다.

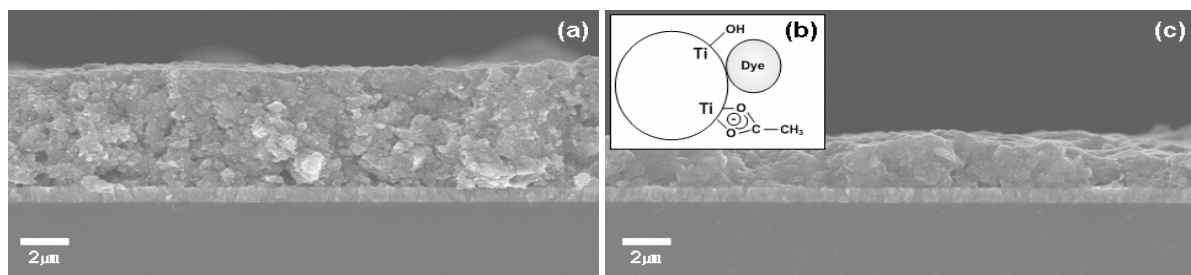


그림 1. 단면 FE-SEM 사진 (a), (c)과 TiO₂ 분자와 Dye 상호간의 결합 Mechanism (b)

그림 1은 0.5 M 아세트산으로 산처리하여 제작된 광전극의 FE-SEM 사진이다. 그림 1 (b)에서처럼 산처리시 TiO₂ 분자에 Dye 분자가 mono layer 상태로 흡착을 하는데 흡착이 덜 된 공간에 I₃⁻의 전해액이 닿게 되면 급격한 energy lose가 발생하므로 이 공간을 아세트산의 작용기인 카르복시기가 TiO₂ 표면을 blocking하여 에너지 저감을 막아주어 염료감응형 태양전지의 효율을 향상시킬 것으로 추측 할 수 있었다. FE-SEM 사진에서처럼 산처리하지 않은 전극 (a)보다 산처리 한 전극(c)의 경우 TiO₂ 입자간의 결합 구조의 강화로 코팅 층을 얇게 하여 dye에서 여기 된 광전자의 효율적인 이동을 할 수가 있다는 기대를 하였다. 이러한 실험 결과를 확인하기 위해서 그림 2에 나타낸 바와 같이 산처리 한 TiO₂ 전극 (AT)과 산처리 하지 않은 전극 (NT)의 EXAFS를 분석 하였다. 이 결과를 fourier 변환을 통해 curve fitting을 한 결과 AT의 경우에 anatase 구조에서 나타나는 3.94 Å 부근의 Ti - Ti 연결 구조가 나타나지 않은 것으로 보아 NT 구조에서 보인 일부의 anatase 구조가 rutile 구조로 변화됨을 확인 할 수 있었다.[3] 이러한 결과는 산처리를 하였을 때 Ti - Ti 간의 결합이 anatase에서 rutile 구조로 변화함으로써 점접촉의 anatase 보다 면접촉을 하는 rutile 구조가 Ti - Ti 간의 결합거리가 짧아짐으로 인해 Ti 분자간의 networking을 강

하게 해주고, 이러한 결과는 FE-SEM 분석 결과에서 보인 박막 두께가 줄어드는 이유를 설명하여준다. 그림 3 (a)는 TiO₂ 전극 막의 특성피크를 확인하기 위해 survey data를 나타내었다. 530 eV에서 산소의 auger 특성피크를 확인할 수 있었으며 Ti, O, C의 주 특성피크의

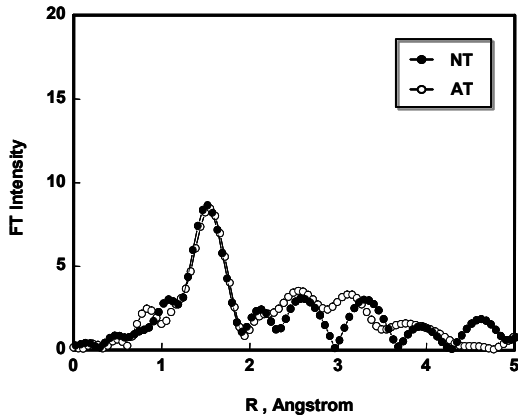


그림 2. 광전극의 EXAFS Curve Fitting

Binding Energy(BE)의 위치는 보고 된 바와 일치하였다.[4] 그림 3 (b)는 TiO₂ 전극 막의 Ti 2p core level의 XPS data를 나타내었다. 주 특성 피크인 Ti 2p¹와 Ti 2p³의 BE는 464.4 eV와 458.7 eV로 값을 가졌으며 이것은 이미 보고 된 바와 같이 Ti⁴⁺와 일치함을 확인할 수 있으며 두 피크사이의 BE는 5.7 eV로 차이를 보이며 나타났다.

그림 3 (c)에서 530.07 eV의 O 1s core level BE를 가지며 이것은 TiO₂ 표면의 산화상태를 확인할 수 있고 이 값은 530 eV의 값과 유사하게 나타났다.[4]

아세트산처리 전과 후의 BE 차이가 없는 것으로 보아 TiO₂ 전극 막의 표면 상태는 Ti 27.01 %, O 52.23 % 값을 가지며 Ti⁴⁺ 상태로 표면에 많이 분포되어 TiO₂와 유사한 값을 가짐을 알 수 있었다.

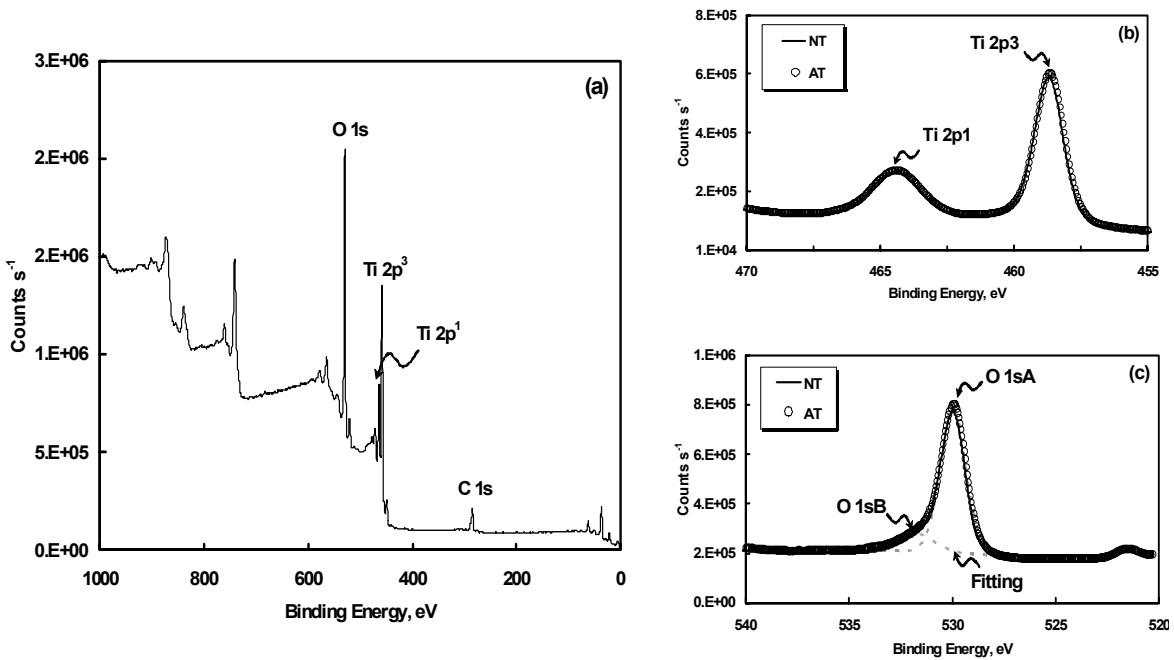


그림 3. XPS Survey Graph (a), NT 와 AT의 Ti 2p core level (b), O 1s core level (c)

XPS 결과를 볼 때 산처리를 통한 TiO₂ 전극 막의 산화상태는 Ti⁴⁺가 감소되어 나타난 것을 볼 수 있는데 이 점은 TiO₂ 전극 표면에서 아세트산의 COOH기가 결합함으로써 인해 Ti⁴⁺가 감소된 결과를 FE-SEM 사진을 통한 TiO₂ 분자와 Dye 상호간의 결합 mechanism을 확인할 수 있었다. 그림 4 (a)는 염산과 아세트산으로 산처리한 광전극을 full-cell로 제작하여 I-V curve를 측정된 결과이다. 아세트산으로 산처리를 한 경우 산처리 하지 않은 경

우보다 효율이 6.2%으로 3배 증가함을 알 수 있고, 전류 밀도 (current density)와 Fill Factor (FF)가 크게 증가함을 알 수 있었다. 강산인 염산보다 아세트산을 이용하여 최적의 산처리 농도를 알아본 결과 그림 4 (b)에서 나타난 바와 같이 아세트산의 농도가 0.5 M 일 때 최적의 에너지 변환 효율을 보였다.

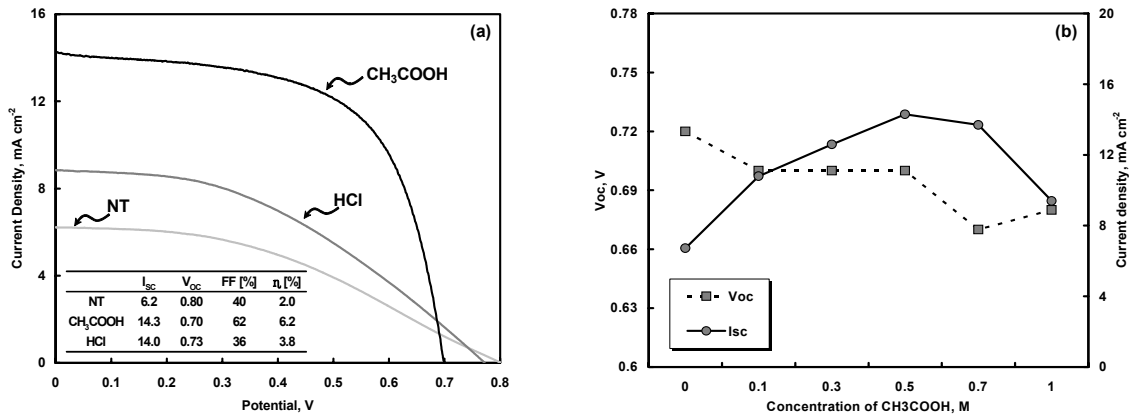


그림 4. 산처리된 염료감응형 태양전지의 I-V Curve (a)와 농도에 따른 개방전압과 전류밀도의 변화 (b)

결론

지금까지 산처리를 통한 paste로부터 TiO₂ 광전극을 제작하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. FE-SEM 결과로부터 산처리시 TiO₂ 광전극의 두께가 감소되어 나타났다. 이러한 현상은 Ti - Ti 입자간의 networking으로 강하게 결합되고 FTO와 TiO₂ 간의 결합 특성이 향상되어 염료감응형 태양전지의 전류 밀도를 증가하는 결과를 확인 할 수 있었다.
2. 산처리를 통한 TiO₂ 입자간의 Networking 구조가 가까워지는 현상은 EXAFS 분석을 행함으로 설명되었다. 산처리시 TiO₂ 결정의 일부가 anatase에서 rutile상으로 변하게 되는데 이 현상은 Ti - Ti의 결합 거리를 가깝게 해준 이유이다.
3. XPS 데이터로부터 Ti⁴⁺ 형태의 TiO₂ 형태의 유사한 표면구조를 가짐을 확인 할 수 있었다. NT 보다 AT에서 산소의 밀도가 감소되는 것을 확인 할 수 있는데 이것은 아세트산의 COOH가 TiO₂ 분자와 결합하여 전해액이 직접 FTO 기판에 닿는 것을 막아 줌으로써 염료감응형 태양전지의 필팩터를 향상시킨 것으로 판단된다.

이와 같이 산처리된 광전극을 통해 Cell을 제조한 경우 필팩터와 전류밀도가 크게 향상되고 에너지 변환 효율 또한 6.2%으로 산처리 하지 않은 경우 보다 약 3배정도 증가되어 나타났다. 이것은 산처리가 염료감응형 태양전지의 효율 향상에 크게 기여함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. M. Gratzel, Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cell. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* Vol. 8, p. 171 (2000).
2. B. K. Koo, D. Y. Lee, W. J. Lee, H. J. Kim, Dye sensitized solar cells with mesoporous TiO₂ film manufactured by spin coating method. *Journal of the Korean institute of electrical and electronic material engineers.* Vol. 17, No. 9, P. 1001 (2004).
3. B. K. Toe, EXAFS, Principles and Data Analysis, *Spring-Verlag, Berlin.* (1896).
4. J. F. Moulder, W. F. Stickle, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Perkin-Elmer, Eden Prattie, MN.* (1992).