

TiO₂ 나노파이버를 첨가한 광전극용 TiO₂ 페이스트가 염료감응 태양전지의 광전변환 특성에 미치는 영향

백형열, 이호, 김은미, 박경희, 구활본
전남대학교 전기공학과

Effect of performance in TiO₂ paste for Dye-Sensitized Solar Cells by TiO₂ nanofiber

Hyounghyoul Baek, Hu Li, En Mei Jin, Kyung-Hee Park, Hal-Bon Gu
Department of Electrical Engineering, Chonnam National University.

Abstract : Solar cell based on dye-sensitized photoelectric conversion was studied by investigating the effects of the amount of TiO₂ nanofiber added to the TiO₂ paste, on surface morphology, good electric of the TiO₂ films and on the solar cell performance. Energy conversion efficiency was found to increased with TiO₂ nanofiber addition up to 7wt% in TiO₂ films. Maximum increase upto 15% in the efficiently was observed at 7 wt. % of TiO₂ nanofiber in TiO₂ electrode.

Key Words : Dye-sensitizde solar cells, TiO₂ nanofiber

1. 서 론

염료감응형 태양전지(Dye-sensitizde Solar Cells, DSSC)는 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기화학적 태양전지로서 다공질 TiO₂ 전극막, 태양광 흡수용 염료 고분자, 전해질, 상대전극으로 구성되어 있다¹⁾²⁾. TiO₂ 광전극 막은 태양광의 흡수량을 증가시키기 위해서 가능한 많은 양의 감응제를 표면에 흡착시켜야 하고, 이를 위해 높은 비표면적을 지닌 나노 다공성 입자가 요구되며 TiO₂ 광전극 박막의 표면적을 증가시키는 기술이 중요하다. 태양광의 흡수량은 염료 고분자가 코팅된 TiO₂ 광전극 박막의 표면적이 넓을수록 크게 된다. 기존의 연구에서는 15~30nm의 입자 크기와 기공도가 높은 TiO₂를 이용하여 박막을 만든다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 생성된다. 따라서 광전극물질인 TiO₂는 입자크기, 모양, 결정성, 표면상태를 조절하기 위한 많은 연구가 진행되고 있으나 열처리 전후에 나노입자들의 응집으로 인해 입자의 투명성이 떨어지고 염료의 흡착 자리를 줄어드는 단점이 있다. 또한 TiO₂ 물질의 비표면적을 넓히고 열처리 특성이 개선된 TiO₂ 나노 파이버 또는 나노튜브를 이용한 연구도 많이 진행되고 있다. 이러한 나노파이버나 튜브 또한 페이스트의 형성시 바인더와의 결합이나 기판과의 결착특성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이 논문에서는 나노 TiO₂분말에 TiO₂ 나노 파이버를 첨가하여 바인더와의 결합특성을 늘리고 비표면적을 넓힌 광전극을 제작하여 염료감응형 태양전지의 광전변환특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실 험

염료감응형 태양전지의 TiO₂ film을 만들기 위해 TiO₂ 산화물 광전극은 TiO₂ 분말(DAEGUSA, P-90), Polyethylene glycol, 아세틸 아세톤, H₂O, triton X-100, HNO₃을

이용하여 기존의 방법대로 페이스트를 만들었고, 이 페이스트에 TiO₂ 나노파이버(elmarco사, TiO₂ nanofiber)를 중량대비 1wt% ~ 9wt% 까지 변화시켜 첨가하였다. 제조된 TiO₂ 페이스트는 Fluorine-doped SnO₂(FTO) 전도성 유리기판($R_s \approx 7\sim 9.0\Omega/\square$, Pilkington Conducting Glass TEC8)위에 4mm×4mm 크기로 squeeze printing 방법으로 7μm~10μm 두께로 TiO₂ 박막을 만들었다. 이렇게 만들어진 TiO₂ 박막은 450°C에서 30분간 열처리 한 후 실온까지 냉각시키고 에탄올에 용해된 염료 cis-bis (isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) (Ruthenium 535, old names: N3, Solaronix사)에 실온에서 24시간 침지시켜 TiO₂ 광전극을 제작하였다.

상대전극은 FTO 전도성 유리기판 위에 반사도가 좋은 Pt-Catalyst sol(Solaronix사)를 squeeze printing하여 450°C에서 30분간 소결하여 제조하였다. 염료가 흡착된 TiO₂ 박막은 hot melt를 이용하여 상대전극과 샌드위치 형으로 접합하고 미세구멍을 통해 요오드 이온을 함유하는 전해질(I⁻/I₃⁻)을 주입한 다음, 입구를 봉입하고 단위 셀 염료감응형 태양전지를 만들었다. DSSC의 형성된 막의 표면구조는 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, S-4700, Japen)을 사용하여 관찰하였으며, High resolution X-ray Diffractometer(D/MAX Uitima III, Rigaku)을 사용하여 XRD를 측정하였으며, 단락전류(short-circuit photocurrent, Isc)와 개방전압(Open-circuit voltage, Voc) 및 임피던스는 1000W Xe Arc Lamp와 AM1.5 filter가 장착된 Solar Simulator System(Thermo-Orial, USA)에서 전기화학측정장치로 측정 평가하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1(a)는 TiO₂ 나노 파이버의 첨가 없이 TiO₂ 분말만을 이용하여 페이스트를 FTO기판에 코팅한 광전극의 표면 FE-SEM 사진이며, 그림 1(b)는 TiO₂ 나노파이버를

TiO_2 페이스트 중량당 7wt% 첨가하여 만든 TiO_2 박막의 FE-SEM 사진을 나타내었다. 그림 1(b)에서 보는 바와 같아 TiO_2 나노파이버가 TiO_2 나노분말 입자사이에 섞여서 존재하는 것을 볼 수 있으며 이것은 비표면적이 큰 나노입자가 나노 분자사이에 분리되지 않고 존재하여 염료의 출착자리를 크게 할 것으로 판단된다.

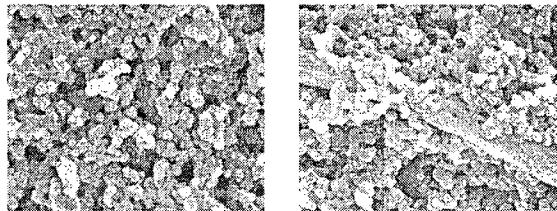


그림 1. TiO_2 광전극 표면 FE-SEM 사진, (a) 나노 다공성 TiO_2 박막 (b) TiO_2 나노섬유 첨가된 TiO_2 박막

그림 2에는 나노파이버의 첨가량에 따라 염료감응형 태양전지에 적용시 광전압-전류밀도 곡선으로부터 전기화학적 인자를 얻고자 하였다. TiO_2 나노파이버의 첨가량은 첨가하지 않았을 때와 5, 7, 9 wt% 첨가된 경우를 비교하여 나타내었다. 특히 7wt% 첨가시 가장 우수한 전기화학적 특성으로 최적의 값을 보이며 TiO_2 입자사이가 강한 결착 특성을 보이며 염료의 출착특성이 향상된 것으로 판단된다. 이러한 결과들을 종합하여 표 1에 나타내었다.

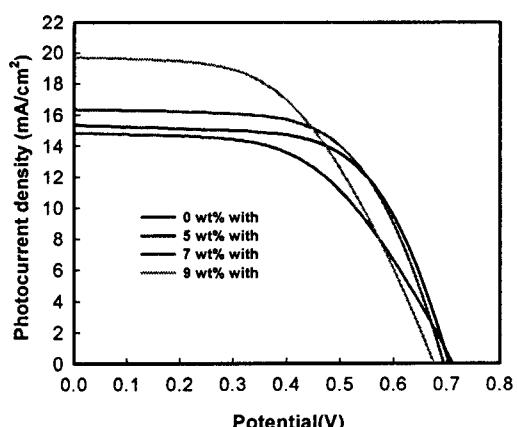


그림 2. TiO_2 광전극에 TiO_2 나노 파이버 첨가량에 따른 전압-전류곡선

그림 3에는 이중 코팅을 통한 전극의 두께 변화에 따른 단면상태를 관찰하고자 하였다. 그림 3(a)에는 TiO_2 나노 분말만을 이용하여 이중 코팅하였고 그림 3(b)에는 나노파이버를 TiO_2 페이스트 중량당 7wt%첨가하여 먼저 코팅하고 열처리한 후 TiO_2 나노 파이버가 첨가되지 않은 페이스트를 그 위에 다시 코팅하여 전극의 두께를 변화시키고자 한 FE-SEM단면 사진이다. 여기에서는 전극의 두께를 표 1. TiO_2 나노파이버의 첨가량에 따른 셀의 광전변환 특성

첨가량	Voc(V)	Isc (mA/cm ²)	ff	효율(%)
0 wt%	0.71	14.80	0.54	5.69
5 wt%	0.70	15.40	0.63	6.78
7 wt%	0.69	16.30	0.62	7.01
9 wt%	0.68	19.70	0.51	6.84

께를 증가시켜 염료의 출착량을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 TiO_2 나노파이버와 나노분말간의 층간 분리현상을 제거하여 염료의 출착량을 증가시키고 입자들간의 네트워킹을 향상시키고자 하였다. 이러한 코팅 방법을 통해 염료감응형 태양전지에 적용시 얻은 결과는 표2와 같으며 7 wt% 첨가에서 약 15%의 효율 향상을 확인 할 수 있었다.

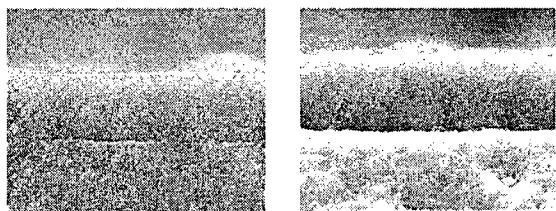


그림 3. 이중코팅한 TiO_2 광전극의 FE-SEM 사진, (a) 나노 다공성 TiO_2 (b) 7% TiO_2 나노파이버 첨가된 TiO_2 박막

표 2. 이중코팅 TiO_2 광전극 셀의 광전변환 특성

첨가량	Voc(V)	Isc (mA/cm ²)	ff	효율(%)
5 wt%	0.66	21.70	0.47	6.70
7 wt%	0.69	24.20	0.48	8.02
9 wt%	0.65	21.70	0.51	7.10

4. 결 론

TiO_2 나노파이버를 TiO_2 페이스트 중량당 첨가량을 달리 하여 TiO_2 나노분말 페이스트와 비교하여 염료감응형 태양전지의 효율에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. TiO_2 나노 파이버는 TiO_2 나노분말 사이에 첨가되어 넓은 비표면적으로 인해 염료의 출착량을 증가시키고 그로 인해 15%의 효율향상을 가져왔다. 특히 TiO_2 나노파이버를 7wt% 첨가하여 코팅 후 TiO_2 나노분말 페이스트로 이중 코팅한 경우 가장 높은 효율을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) M. Gratzel, "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol. 8, p.171, 2000
- 2) 박경희, 김태영, 백형렬, 구활본, 김승재, 조성용 "SUS 기판을 이용한 염료감응형 태양전지용 백금 상대전극의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, P262~263, 2005.