

염료감응형 태양전지의 TiCl₄처리에 따른 효율 향상 연구

김수경*, 김진경, 최석원, 김병만, 홍나영, 김희제**
부산대학교*

A study on the Improvement of the Efficiency with TiCl₄ Treatment in Dye-sensitized Solar Cell

Soo-Kyoung Kim*, Jin-Kyoung Kim, Seok-Won Choi, Byung-Man Kim, Na-Yeong Hong, Hee-Je Kim**
Pusan National University*

Abstract - 염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)의 FTO 표면에 compact layer를 형성시켜 직접적인 마찰에 의한 전자의 재결합을 줄일 수 있다. 따라서 광전극에서의 compact layer의 효과를 최대화하기 위하여 TiCl₄ 용액에 acetic acid를 첨가하여 특성변화를 측정하였다. UV-Vis 분광기, I-V 특성곡선, EIS 분석장비를 이용하여 검토한 결과, UV-Vis 분광분석을 통해서 acetic acid를 첨가한 compact layer의 투과도가 현저하게 높아진 것을 확인하였다. 이 결과는 TiCl₄ 처리에 의하여 compact layer를 구성하고 있는 TiO₂ 입자의 응집현상이 개선되므로 표면특성이 향상되었기 때문이다. Acetic acid를 첨가한 compact layer가 입자응집으로 인한 표면저항의 감소를 유발하여, 전자의 이동이 원활해진 것을 내부 임피던스 분석을 통하여 확인하였다. Compact layer에 의해 재결합이 감소하여 효율이 향상된 것을 I-V 특성곡선을 분석하여 확인하였다.

1. 서 론

최근 화석연료의 고갈과 환경문제 등의 이유로 세계 각국에서 대체 에너지의 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 추세에 발맞추어 세계 태양 전지 시장은 매년 30%의 성장률을 기록하고 있으며 그 중 저렴한 제조 비용, 간단한 공정과정, 투명성 등을 장점으로 한 염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)가 차세대 태양전지로 각광을 받고 있다[1-2]. DSSC는 FTO 유리에 염료가 흡착된 다공성 구조의 TiO₂ 층으로 이루어진 광전극과 촉매 역할을 하는 백금 코팅막으로 이루어진 상대전극 및 산화-환원 전해질로 구성되어 있다. 광전극에 광자가 주입되면 TiO₂ 입자 표면에 흡착된 염료분자가 여기 되어 전자를 방출한다. 이렇게 생성된 전자는 TiO₂ 전도대로 이동하고 확산 메커니즘을 통해 FTO층에 전달된다. 이때 다공성의 TiO₂ 구조로 인해 FTO 표면과 전해질의 접촉이 발생 하게 되고 그로 인해 전자와 전해질 사이의 재결합이 발생 되게 되는데 이는 셀의 효율을 저하시키는 요인이 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 FTO 표면에 TiCl₄를 처리하여 FTO층과 TiO₂층 사이에 compact layer를 형성함으로써 FTO표면과 전해질의 접촉을 막아 재결합을 방지하는 방법이 연구되고 있다[3-5]. 그러나 TiCl₄ 처리 시 입자간의 응집현상이 발생하는데 이러한 응집 현상은 빛을 산란시켜 DSSC의 효율에 좋지 않은 영향을 주게 된다[6].

본 연구에서는 TiCl₄ 용액에 acetic acid를 첨가함으로써 compact layer를 구성하고 있는 TiO₂ 입자들 간의 응집 현상을 감소시켜 투과율을 증가 시키고, 전해질과 FTO층의 접촉을 차단하는 효과를 높임으로써 셀의 효율이 향상 되는 것을 UV-vis 과 내부 임피던스 분석을 통해 확인하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

2.1.1 DSSC 제조와 compact layer 형성

중류수가 담긴 비커를 ice bath에 넣어 저온으로 유지시킨 후 99.0% Titanium tetrachloride (Sigma-Aldrich chemie GmbH CH-9471 Buchs)용액을 천천히 부어 50mM농도의 TiCl₄용액을 만들었다. Acetic acid첨가에 따른 compact layer의 효과를 확인하기 위하여 12ml의 TiCl₄용액에 1ml의 acetic acid를 첨가하여 제조하였다. DSSC의 광전극을 제조하기 위해 FTO(13Ω/cm², Hartford Glass Co, Inc.)기판을 아세톤, 에탄올과 중류수 순서로 초음파 세척을 한 후 질소가스로 건조시켜 준비하였다. 세척한 FTO 기판을 TiCl₄용액에 상온에서 30분 간 침지하고 건조시킨 후 450°C에서 30분 동안 소결하여 compact layer를 형성하였다. Compact layer가 형성된 FTO기판 위에 doctor-blade 방식으로 TiO₂(Ti-Nanoxide HT/SP, Solaronix)페이스트를 프린팅하고 450°C에서 30분 동안 소결하였다. 0.5mM N719염료(cis-bis(isot-

hiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4-4'-dicarboxylato)-ruthenium (II)-bis- tertabutylammonium, RuC₅₈H₁₈₆N₈O₈S₂)에 상온에서 24시간 동안 침지하여 염료를 흡착 시키고 99.9% 에틸알콜(C₂H₅OH)에 10분간 침지시켜 적층된 염료분자를 제거하여 단분자층을 형성 후 광전극을 완성 하였다.

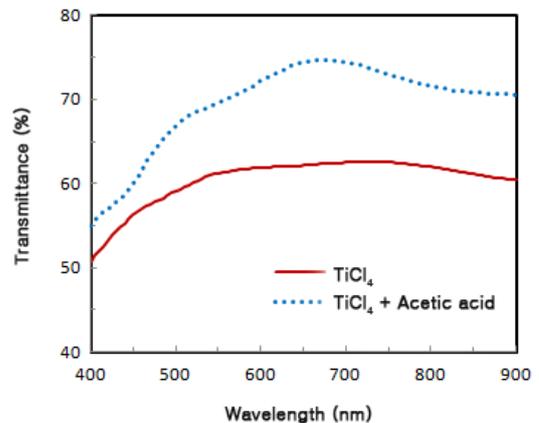
상대전극의 경우, sand-blast를 이용해 전해액 주입을 위한 두개의 pin-hole을 형성하였다. 광전극과 동일한 방법으로 세척한 후 Pt 페이스트(Pt-Catalyst T/SP, Solaronix)를 doctor-blade방법으로 프린팅 한 후 400°C에서 30분간 소결하였다. 위와 같은 방법으로 제작된 광전극과 상대전극을 60μm두께의 실링지(SX 1170-25, Solaronix)를 이용해 샌드위치 구조로 접합한 후 미리 제작해놓은 Pin-hole을 통해 전해액(0.5M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-tertbutylpyri- dineinacetonitrile)을 주입하고 커버글라스를 이용해 pin-hole을 실링하여 셀을 완성하였다.

2.1.2 DSSC 특성 측정

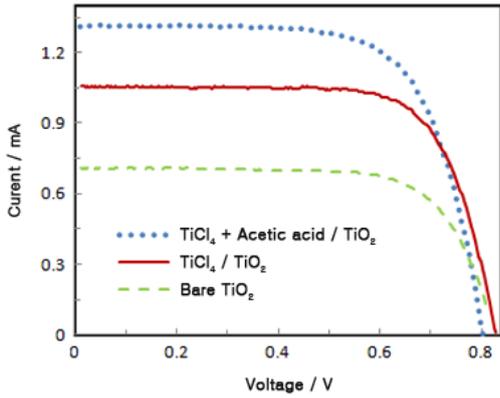
전극의 투과도는 UV-Vis분광기(OPTIZEN 3220UV, Mecasys)를 이용하여 400~900 nm에서 측정되었다. I-V곡선은 Source meter (Model 2400, Keithley Instrument, Inc.)를 통해 1 sun(100mW/cm², AM 1.5)의 광 조사 하에 측정하였다. Electrochemical Impedance Spectra(EIS, SP-150, Biologic SAS)를 이용해 100mHz~200kHz의 진동수 범위 내에서 셀의 내부 임피던스를 측정하였다.

2.2 실험결과 및 분석

그림 1은 acetic acid를 첨가한 TiCl₄를 이용하여 compact layer를 제작한 FTO 기판과 acetic acid를 첨가하지 않은 TiCl₄ 처리를 통해 compact layer를 제작한 FTO 기판의 투과도를 나타낸 그림이다. Acetic acid를 첨가한 경우, acetic acid를 첨가하지 않은 경우에 비해 투과도가 크게 향상 된 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 compact layer를 제작할 때 구성 입자들 간의 응집현상으로 인해 빛의 산란이 발생하게 되고 이로 인해 투과도가 감소하는 경향이 있다. 하지만 Acetic acid를 첨가한 TiCl₄를 이용하여 compact layer를 제작한 경우 compact layer를 구성하고 있는 TiO₂ 입자들의 응집현상이 감소하여 입사광의 산란을 줄여주어 compact layer로 인한 투과도 감소를 방지 할 수 있다.



<그림 1> UV-Vis분광도로 측정한 투과도 변화

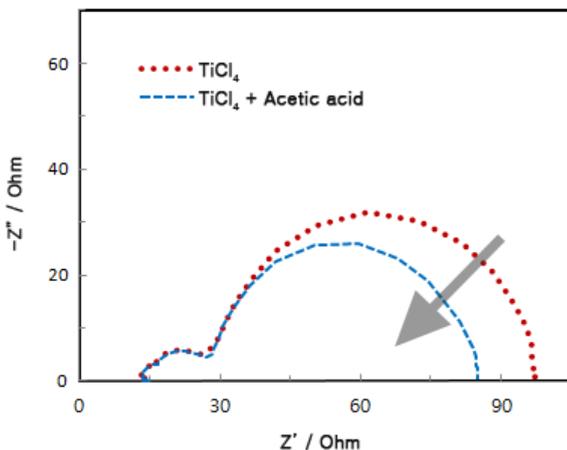


〈그림 2〉 compact layer의 제조 방법에 따른 I-곡선

그림 2는 일반적인 DSSC와 acetic acid를 첨가한 $TiCl_4$ 를 이용하여 compact layer를 삽입한 셀, acetic acid를 첨가하지 않은 $TiCl_4$ 처리 통해 제작한 compact layer를 삽입한 셀의 I-V 특성곡선이 나타내고 있다. Compact layer를 삽입한 경우 그렇지 않은 경우에 비해 출력 전류가 증가한 것을 확인할 수 있었다. Compact layer는 TiO_2 입자사이의 빈 공간에 노출된 FTO 표면과 전해질의 접촉을 막아 재결합을 감소시키고, 또한 FTO 기판과 TiO_2 계면의 결합력을 증가시켜 전자의 이동도를 증가 시켜주는 역할을 한다[7]. 따라서 출력전류의 증가는 compact layer의 재결합 방지와 결합력 증가 때문으로 볼 수 있다. 또한 acetic acid를 첨가한 $TiCl_4$ 를 이용하여 compact layer를 제작한 경우 acetic acid를 첨가하지 않은 경우에 비해 셀의 출력전류가 약 20%증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 $TiCl_4$ 용액에 acetic acid를 첨가 한 경우, compact layer의 표면특성이 향상되어 FTO층과 전해질의 접촉을 효과적으로 차단하여 재결합 방지 효과가 크게 나타난다. 또한 응집현상 감소에 따른 투과도 증가로 인해 광 수득률이 증가하여 발생하는 전자의 수가 증가하게 된다. 따라서 이러한 요인들로 인해 출력 전류가 증가하게 된 것이다. 표 1은 DSSC의 출력특성을 나타낸 것이다. Compact layer의 삽입과 compact layer에 acetic acid를 첨가함으로써 단계적으로 향상되는 출력전류와 효율을 자세하게 확인할 수 있다. compact layer에 acetic acid를 첨가한 셀의 경우 acetic acid를 첨가하지 않은 compact layer를 삽입하여 제작한 셀의 경우에 비해 효율이 6.32%에서 7.29%로 향상되었다. 앞에서 언급한 바와 같이 FTO와 전해질 사이의 재결합 감소와 셀의 투과율 증가로 인한 출력전류의 증가가 셀의 효율 향상의 요인이다.

〈표 1〉 DSSC의 출력 특성

	Voltage(V)	Current(mA)	FF	η (%)
Bare TiO_2	0.808	0.73	0.71	4.16
$TiCl_4$	0.827	1.06	0.72	6.32
$TiCl_4$ +Acetic acid	0.802	1.32	0.69	7.29



〈그림 3〉 acetic acid유무에 따른 DSSC의 내부 impedance 분석

I-V곡선 이외에도 그림 3에 있는 내부 임피던스 분석을 통해서도 compact layer의 효과를 확인할 수 있다. EIS는 셀의 내부 임피던스를 분석하는 방법으로 일반적으로 3개의 반원이 나타난다. FTO기판의 표면저항에 의해 x축의 시작점이 결정된다. 첫 번째 반원은 전극 염료와 TiO_2 , FTO 기판 사이의 전하이동에 관한 저항을 나타낸다. Compact layer를 제외한 FTO 기판과 상대전극 등의 제조과정에서 모든 요건들을 동일하게 제작하였으므로 표면저항과 첫 번째 반원의 저항성분은 동일하게 나타났다. 하지만 두 번째 반원의 크기가 눈에 띄게 감소한 것을 볼 수 있는데 이를 통해 광전극에서의 전하이동이 더 잘 일어나고, FTO층과 전해질 사이의 재결합이 효과적으로 차단되었음을 확인할 수 있었다.

3. 결 론

TiO_2 의 다공성 구조로 인해 빈 공간에서의 FTO 표면의 노출이 발생하고, 그로인한 FTO 표면과 전해질의 접촉으로 인해 전자와 전해질 사이의 재결합이 발생하게 된다. 이러한 재결합은 FTO표면에 $TiCl_4$ 를 처리하여 FTO층과 TiO_2 층 사이에 compact layer를 삽입함으로써 방지할 수 있다. 하지만 $TiCl_4$ 처리 시 발생하는 입자간의 응집현상은 빛을 산란시켜 셀의 투과도를 감소시키며 DSSC의 효율에 좋지 않은 영향을 주게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, $TiCl_4$ 용액에 acetic acid를 첨가하여 compact layer를 제작하였고, 투과도의 변화와 셀의 특성 변화를 살펴보았다. Acetic acid를 첨가한 compact layer의 경우 Acetic acid를 첨가하지 않은 compact layer에 비해 입자간의 응집이 줄어들고 빛의 투과도가 높아지는 것을 FE-SEM과 UV-vis를 통해 확인할 수 있었다. 또한 표면특성이 개선됨에 따라 compact layer의 역할이 더 효과적으로 작용하여 출력전류가 증가하고 따라서 효율이 증가 하는 것을 확인할 하였다. 그리고 내부 임피던스 분석을 통해 위 같은 사실들을 확인할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] M. Grtzel, "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells", Inorg. Chem., 44(20), 6841-6851, 2005
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-sensitized Solar Cells", Chem. Rev., 110, 6595 - 6663, 2010
- [3] S. Ito et al, "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%", Thin Solid Films. 516, 4613 - 4619, 2008
- [4] G.O. Kim, K.W. Kim, K.K Cho, K.S. Ryu, "Effects of Multi-layer and $TiCl_4$ Treatment for TiO_2 Electrode in Dye-sensitized Solar Cell", Appl. Chem. Eng., 22, 190-195, 2011
- [5] A.O.T. Patrocinio, L.G. Paterno, N.Y. Murakami Iha., "Layer-by-layer TiO_2 films as efficient compact layers in dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 205, 23 - 27, 2009
- [6] H. Seo et al, "A Study on the Improvement of the Interface Contact and the Prevention of the Charge Recombination by the Surface Treatment of Transparent Conductive Oxide in Dye-sensitized Solar Cell", Trans. KIEE, 58, 2214-2218, 2009
- [7] L. Chen et al, "Improvement of Short-Circuit Current Density in Dye-Sensitized Solar Cells Using Sputtered Nanocolumnar TiO_2 Compact Layer", Journal of Nanomaterials Volume, 374052, 1-4, 2010