

## 중간 광전극에 삽입된 산란층에 의한 염료감응 태양전지의 광수집 성능 향상

남정규 · 김범성<sup>a,\*</sup> · 이재성  
한양대학교 공학대학 금속재료공학과, 주식회사 테스

### Enhancement of the Light Harvesting of Dye-sensitized Solar Cell by Inserting Scattering Layer

Jung Gyu Nam, Bum Sung Kim<sup>a,\*</sup> and Jai Sung Lee

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 426-791, South Korea

<sup>a</sup>TES Co., Ltd, 640-1 Jeil-Ri, Yangji-Myun, Cheoin-Gu, Yongin-Si, Gyeonggi-Do, 449-825, Korea

(Received June 30, 2009; Revised July 29, 2009; Accepted August 10, 2009)

**Abstracts** The effect of light scattering layers (400 nm, TiO<sub>2</sub> particle) of 4 μm thickness on the dye-sensitized solar cell has been investigated with a 12 μm thickness of photo-anode (20 nm, TiO<sub>2</sub> particle). Two different structures of scattering layers (separated and back) were applied to investigate the light transmitting behaviors and solar cell properties. The light transmittance and cell efficiency significantly improved with inserting scattering layers. The back scattering layer structure had more effective transmitting behavior, but separated scattering layer (center: 2 μm, back: 2 μm) structure (9.83% of efficiency) showing higher efficiency (0.6%), short circuit current density (0.26 mA/cm<sup>2</sup>) and fill factor (0.02). The inserting separating two scattering layers improved the light harvesting, and relatively thin back scattering layer (2 μm of thickness) minimized interruption of ion diffusion in liquid electrolyte.

**Keywords** : Dye-sensitized solar cell, Photo-anode, Scattering layer

### 1. 서 론

염료감응 태양전지(DSSC: dye-sensitized solar cell)는 높은 광전 에너지 변환효율, 낮은 제조원가의 제품화가 가능한 이유 때문에 종래의 태양전지를 대체할 소자로 80년대 말 처음 소개된 이래 꾸준히 주목 받고 있다[1, 2]. 일반적으로 염료감응 태양전지는 투명전도성 산화물(TCO: transparent conducting oxide) 기판에 감광성 염료(dye)를 흡착한 다공성 나노입자를 인쇄한 광전극(photo-anode), TCO 기판에 백금(Pt)을 증착한 상대전극(count electrode) 및 감광성 염료에 전자를 전달하는 액체 전해질로 구성된다. 상대적으로 역사가 짧은 염료감응 태양전지는 20여 년 간의 연구개발을 통해 비정질 박막 실리콘 태양

전지의 변환효율인 6~12%에 필적하는 10% 이상의 변환효율을 보일 만큼 빠르게 발전하고 있다[1-5]. 염료감응 태양전지의 변환효율이 급속히 증가한 주요 원인 중의 하나는 광전극의 표면적 증가이다. 태양광의 흡수량은 염료 분자가 흡착된 나노입자의 표면적이 넓을수록 전지의 효율이 향상된다. 염료감응 태양전지의 광전극으로 주목 받는 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)의 경우 밴드갭 에너지가 높은 3.2 eV의 아나타제(anatase) 상(phase)을 나노크기로 합성할 수 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, TiO<sub>2</sub>는 빛을 차단시키는 산란 효과가 우수하고 산·알칼리에 불용성으로 화학적으로 안정할 뿐 아니라 무독성인 특성을 갖고 있어 광전극으로 활용이 용이하다[6].

특히, 넓은 표면적을 갖는 나노크기의 TiO<sub>2</sub>를 단독

\*Corresponding Author : [Tel : +82-31-323-2552; E-mail : bskim01@hites.co.kr]

으로 광전극에 적용하는 것 보다는 나노크기의  $\text{TiO}_2$  광전극에 마이크로 크기의  $\text{TiO}_2$ 의 산란층이 적용된 광전극이 태양광 흡수량이 증가하여 광전류 밀도가 더욱 개선된다[7-10]. 본 연구에서는 염료감응 태양전지의 광전극에 산란층을 적용한 위치를 조절하여 태양전지 내부에서 흡수되는 입사한 태양광 양을 증가시켜 광전 변환효율을 향상시켰다. 이를 위해, 나노크기 광전극 상부에 마이크로 크기의 산란층을 도입한 경우와 산란층을 두 개의 층으로 분리하여 나노크기  $\text{TiO}_2$  층 중간과 상부에 산란층을 각각 나누어 도입하였다. 이는 광전극의 끝단에 산란층을 도입한 후면 산란 효과와 광전극의 중간층에 산란층을 도입한 1차 산란과 광전극을 완전히 통과한 2차 산란한 경우의 개선효과를 비교 하였다. 또한, 비교를 위해 산란층을 적용하지 않은 동일한 두께의 광전극을 형성하여 각각의 태양광 투과 특성, 미세구조 분석 및 태양전지 특성분석을 실시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 광전극

본 연구에서는 광전극 형성을 위해 사용한 페이스트는 20 nm 크기의  $\text{TiO}_2(\text{n-TiO}_2)$  나노입자로 구성된 PST-18NR(CCIC, Japan) 페이스트를 사용하였고 유효 태양전지 면적은  $0.25 \text{ cm}^2$ 이다. 산란층에 적용된 페이스트는 PST-400C(CCIC, Japan)로 약 400 nm 크기의  $\text{TiO}_2(\mu\text{-TiO}_2)$  입자를 포함하고 있다[8]. 광전극은 FTO(fluorine doped tin oxide,  $10 \Omega\text{cm}^{-1}$ , Asahi)가 증착된 유리 기판에 닥터 브레이드(doctor blade) 방법으로 인쇄되었다. 광전극의 n- $\text{TiO}_2$ 와 산란층의  $\mu\text{-TiO}_2$ 는 1회 인쇄에 의해 각각  $2 \mu\text{m}$ 의 두께가 형성되었으며 건조( $80^\circ\text{C}$ ) 및 열처리( $500^\circ\text{C}$ , 30 min) 후에도 두께 변화는 없었다. 먼저, n- $\text{TiO}_2$ 를 6회 인쇄하고  $\mu\text{-TiO}_2$ 를 2회 인쇄하여  $12 \mu\text{m}$  두께의 광전극 상부에  $4 \mu\text{m}$  두께의 산란층이 형성된 시편을 제작하였다. 또한, n- $\text{TiO}_2$ 를 3회 인쇄하고  $\mu\text{-TiO}_2$ 를 1회 인쇄하여  $6 \mu\text{m}$  두께의 광전극 상부에  $2 \mu\text{m}$  두께의 산란층을 형성하는 공정을 2회 반복하여 광전극과 산란층의 총 두께가 동일하면서 산란층이 광전극 중앙과 상부에 분리된 시편을 제작하였다. 산란층이 적용되지 않은 효과를 비교하기 위한 시료는 n- $\text{TiO}_2$ 를 6회 인쇄하고 열처리하여 완성하였다.

산란층의 위치에 따른 구조적 변수로 제작된 시료는 SEM(scanning electron microscope, Hitachi S-4700, Japan)로 미세구조를 관찰하였고, Varian사의 UV-vis-NIT spectrometer(Varian 5000)로 광투과 성능을 측정하였다.

### 2.2. 염료감응 태양전지

제작한 광 흡수층을  $\text{TiCl}_4$  처리한 후 정제된 0.3 mM의 농도의 염료에 20 시간 동안 넣어 염료가 충분히 산화물 표면에 흡착하도록 하였다. TCO 기판에 Pt를 증착한 상대전극을 준비한 광전극 기판에 붙이고 전해질을 주입하여 전지를 완성하였다. Pt는 e-beam을 열원으로 한 증발기(evaporator)로 200 nm의 두께로 증착하였고, 주입한 전해질은 acetonitrile과 valeronitrile이 85:15의 부피 비율로 혼합된 용매에 0.6 M butylmethylimidazolium iodide, 0.03 M  $\text{I}_2$ , 0.1 M guanidinium thiocyanate, 0.5 M 4-tert-butylpyridine이 포함된 조성액을 선정하였다[5].

산란층의 삽입 효과를 태양전지 특성평가 방법인 I-V 특성을 인공태양(solar simulator, 1 sun)을 이용하여 AM(air mass) 1.5-100  $\text{mW/cm}^2$  조건에서 측정하여 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 광전극을 형성한 세 종류의 시료를 SEM으로 관찰한 단면 미세구조 결과를 나타낸다. 비교를 위해 산란층을 삽입하지 않고 n- $\text{TiO}_2$  광전극을 형성한 시료의 결과를 그림 1(a),  $\mu\text{-TiO}_2$ 로 구성된 산란층을 n- $\text{TiO}_2$  광전극의 상부에 형성한 결과를 그림 1(b) 및 산란층을 광전극의 중간과 상부에 분리하여 형성한 결과를 그림 1(c)에 각각 도시하였다. 세 종류의 시료 모두 FTO 층이 증착된 유리기판 위에 갈라짐이나 들뜨는 현상 없이 본 연구에서 목적하는 미세구조가 고르게 형성된 것을 확인할 수 있다. 그림 1(c)의 중간에 형성된  $\mu\text{-TiO}_2$ 가 상대적으로 2차로 형성된  $\mu\text{-TiO}_2$ 에 비해 얇아 보이는 것은 추가로 인쇄한 n- $\text{TiO}_2$  광전극이 1차로 형성된  $\mu\text{-TiO}_2$ 의 기공구조에 침투했기 때문으로 판단된다.

염료를 흡착시키지 않은 상태에서 광전극에 적용한 산란층이 투과도에 미치는 영향을 그림 2에 나타내었다. 먼저 투명전극 기판에 n- $\text{TiO}_2$ 로 광전극을 형

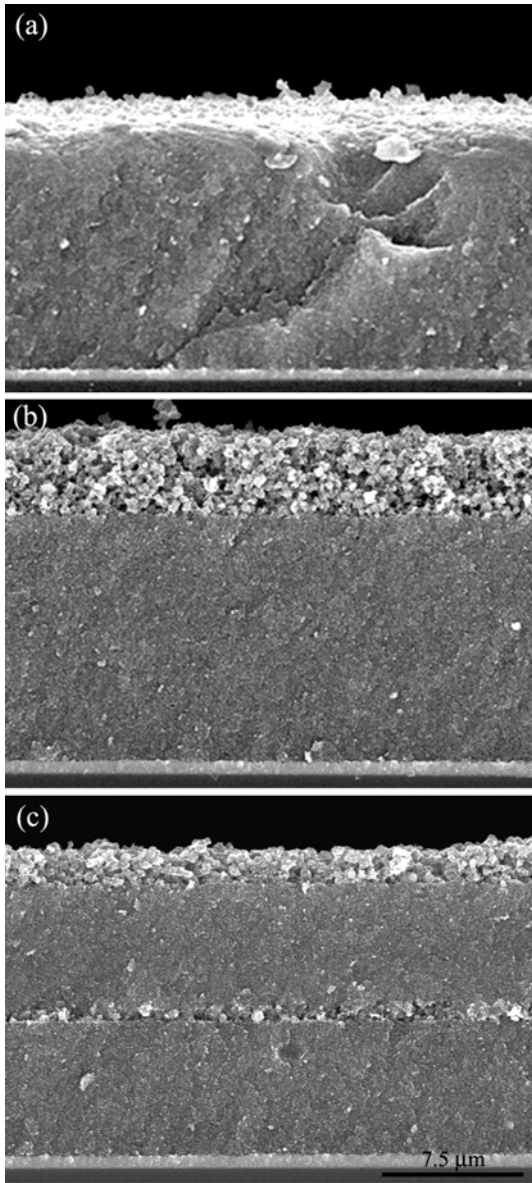


Fig. 1. Cross sectional SEM morphologies of photo-anode on FTO coated glass: (a) without scattering layer, (b) back scattering layer, and (c) separated scattering layer.

성하여 산란층을 적용하지 않은 시료(그림 1(a))의 경우 투과도가 가시광선과 적외선 영역에서 대부분 80%에 이르고 있다. 그러나, 산란층을 적용한 두 개의 시료의 경우 모든 파장 영역에서 투과도가 10~20%로 산란층을 적용하지 않은 시료에 비해 빛의 투과량이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 광광

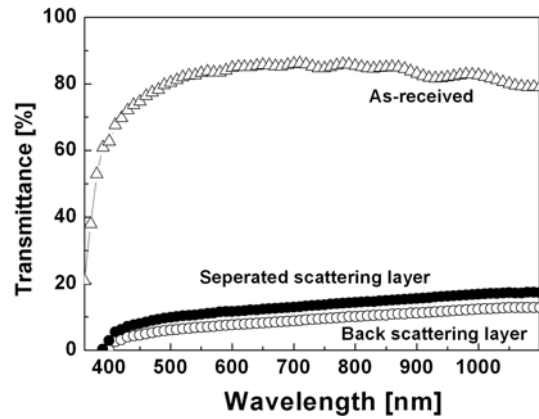


Fig. 2. Transmittance of printed photo-anode layer with different scattering layer.

성 염료가 포함된 광전극에서 투과도가 낮아졌다는 것은 높은 태양광 흡수율로 보다 많은 전기 에너지로의 변환을 기대할 수 있는 현상이다. 또한, 12 μm 두께의 n-TiO<sub>2</sub> 광전극 상부에 4 μm 두께의 m-TiO<sub>2</sub> 산란층을 형성한 경우(그림 1(b))가 2 μm 두께의 μ-TiO<sub>2</sub> 산란층을 중앙과 상부에 나누어 형성한 경우(그림 1(c))에 비해 모든 파장영역에서 우수한 투과도 거동을 보이는 것을 알 수 있다.

그림 3은 산란층을 삽입하여 제조한 두 종류의 염료감응 태양전지를 인공태양을 사용하여 측정한 I-V 특성 및 태양전지 특성평가 인자를 나타낸다. 먼저 n-TiO<sub>2</sub> 광전극을 형성하고 산란층을 2회 형성한 경우 9.27%의 효율을 얻었고, 개방전압 (Voc)은 824.97 mV, 단락전류밀도 (Jsc)는 14.87 mA/cm<sup>2</sup>, fill factor (FF)는 0.76을 얻었다. μ-TiO<sub>2</sub> 산란층을 n-TiO<sub>2</sub> 광전극의 중간과 상부에 나누어 형성한 경우 Voc는 819.74 mV, J<sub>sc</sub>는 15.13 mA/cm<sup>2</sup>, FF는 0.78로 9.83%의 변환효율을 얻었다. 또한, 산란층을 형성하지 않은 비교 시료의 변환 효율은 8.8%였다. 따라서, 광산란층을 적용한 전지의 효율이 개선되었으며 두 개의 층으로 분리되어 삽입한 전지가 상부에 적용한 경우에 비해 약 0.6% 높은 효율 상승 효과를 얻을 수 있었다. 산란층의 효과에 의한 염료전지 태양전지의 변환효율 상승은 광에너지 증가에 의한 감광염료의 여기 효과가 증대되어 Jsc의 상승을 동반하게 된다. 그림 3의 단락 전류를 비교하면 분리된 산란층의 경우가 최종적으로 산란층을 형성한 시료에 비해 0.26 mA/cm<sup>2</sup> 높게 측정되어 산란효과가 높음을 알

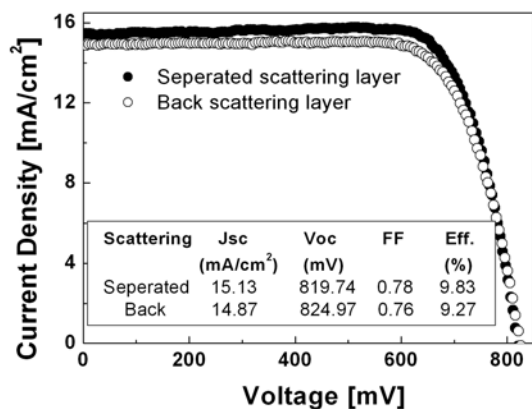


Fig. 3. I-V behavior of DSSC with different scattering layer.

수 있다.

이와 같이 산란층을 n-TiO<sub>2</sub> 광전극의 중간에 삽입하여 태양전지의 효율이 상승한 원인은 먼저 입사광의 효과적 이용을 생각할 수 있다. 그림 1(c)와 같이 광전극 중간에 제 1 산란층을 형성하여 입사광이 제 2 광 산란층까지 도달하는 경로가 길어져 감광 염료와 입사광의 접촉 확률이 높아져 효과적인 태양광의 포획이 가능하다. 그러나, 그림 1(b)와 같이 산란층을 최종적으로 형성한 경우 산란효과에 의한 태양전지 성능 향상은 있지만 투과도 감소가 최대 조건인 점을 감안하면 그림 1(c) 조건에 비해 효율 상승이 적었다. 그 원인은 광 산란효과가 최종 층에서 형성된 경우 산란된 입사광이 12 μm 두께의 n-TiO<sub>2</sub> 광전극 전체에 효과를 주지 못하는 것으로 생각된다 [7, 9, 10].

또한, 두 종류의 태양전지 모두 FF가 0.75 이상으로 비교적 높은 값을 가지고 있어 J<sub>sc</sub>에 영향을 줄 수 있는 저항이 작은 상태의 양호한 전극으로 실험되었다고 생각할 수 있다. 그러나, 그림 3에서 FF 향상(separated: 0.78, back: 0.76)은 전해질에서 발생할 수 있는 전자 전달 현상의 향상과 관련 있을 것으로 예상된다. 본 연구의 염료 감응형 태양전지의 경우 이온 (I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)을 전달 매개체로 한 액체 전해질을 사용했으며 전자 전달의 병목 현상 없이 이온의 확산에 의한 반응이 진행되어야 한다[5]. 전해질과 이온확산이 일어나는 n-TiO<sub>2</sub> 광전극 상부에 4 μm 두께의 μ-TiO<sub>2</sub> 산란층을 형성한 경우(그림 1(b))는 광전극 상부에 2 μm 두께의 μ-TiO<sub>2</sub> 산란층이 존재하는

경우(그림 1(c))에 비해 액체 전해질에서 발생할 수 있는 확산반응 저하가 일어난 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

염료감응 태양전지의 12 μm 두께의 n-TiO<sub>2</sub> 광전극에 4 μm 두께의 μ-TiO<sub>2</sub> 산란층을 두 가지 방법으로 삽입하여 입사광의 투과도 거동과 광-전 변환효율의 향상을 평가하였다. 산란층을 적용한 광전극은 가시광선과 적외선 영역에서 20% 미만의 낮은 투과도를 가지고 있었으며, 산란층을 적용하지 않은 태양전지에 비해 변환효율이 약 1% 증가하였다. 또한, n-TiO<sub>2</sub> 광전극의 중간과 상부에 μ-TiO<sub>2</sub> 산란층을 각각 2 μm 두께로 분리하여 각각 삽입한 9.83%의 변환효율을 갖는 태양전지가 n-TiO<sub>2</sub> 광전극의 상부에 4 μm 두께로 산란층을 삽입한 태양전지에 비해 상대적으로 높은 투과도를 가짐에도 불구하고 변환효율, J<sub>sc</sub> 및 FF가 각각 0.6%, 0.26 mA/cm<sup>2</sup> 및 0.02 증가하였다. 이것은 광전극 제 1 산란층과 제 2 광 산란층 사이의 광경로가 길어져 태양광의 포획 확률이 높아진 것과 산란층의 액체 전해질과 이온확산 반응의 방해가 최소화 되었기 때문이다.

#### 감사의 글

본 연구는 2009년도 2단계 두뇌한국(BK) 21 사업에 의하여 지원되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel: Nature, **353** (1991) 737.
- [2] M. Grätzel: J. Photochem. Photobiol., A Chem., **164** (2004) 3.
- [3] N. Hirata, J. J. Lagref, E. J. Palomares, J. R. Durrant, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel and D. D. Censo: Chem. Eur. J., **10** (2004) 595.
- [4] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. H. Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida and M. Grätzel: Adv. Mater., **18** (2006) 1202.
- [5] J. G. Nam, E. S. Lee, W. C. Jung, Y. I. Park, B. H. Sohn, S. C. Park, J. S. Kim and J. Y. Bae: Mater. Chem. Phys., **116** (2009) 46.
- [6] S. S. Im, H. Y. Nam, S. H. Yun, C. W. Lee, J. H. Yu and J. S. Lee: J. Korean Powder Metall. Inst., **10**

- (2003) 123 (*Korean*).
- [7] A Usami: Chem. Phys. Let., **277** (1997) 105.
- [8] J. Ferber and J. Luther: Solar Energy Mater. & Solar Cells, **54** (1998) 265.
- [9] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit and A. Hirsch: Solar Energy Mater. Solar Cells, **90** (2006) 1176.
- [10] H. J. Koo, J. Park, B. Yoo, K. Yoo, K. Kim and N. G. Park: Inorg. Chem. Acta, **361** (2008) 677.