

이산화티타늄 페이스트에 TBA 첨가에 따른 염료감응 태양전지의 효율향상 및 전기화학적 분석

이민오 · 정초롱 · 최우열 · 조임현*
유니스트(UNIST), 화학공학과, 울산광역시, 689-798

Improvement of Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells with Addition of TBA to the TiO₂ Paste and Its Electrochemical Analysis

Minoh Lee · Cho-long Jung · Woo-yeol Choi · Yimhyun Jo*

Department of Chemical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 689-798, Korea

ABSTRACT: Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are considered as promising alternatives to conventional photovoltaic device. However, commercialization of the DSSCs is restricted due to the low efficiency. In this paper, highly efficiency DSSCs were fabricated by the adding the TBA to the TiO₂ paste. TiO₂ photoanode added 0.2 M TBA in DSSCs are shown the best efficiency of 9.14 %. This result ascribed to improvement of the connection between the TiO₂ nanoparticles by the addition of the optimized amount TBA. The morphology of the photoanode was observed by FE-SEM. Further investigation about the kinetics of the electrochemical processes are performed by the EIS analysis. Longest diffusion length was obtained in case adding 0.2 M of TBA to TiO₂ paste, which was matched well with the improved efficiency.

Key words: Dye-sensitized solar cells, Electrochemical impedance spectroscopy, TBA, TiO₂ paste, diffusion length

Nomenclature

J_{sc} : short-circuit current density, mA cm⁻¹

V_{oc} : open-circuit voltage, V

FF : fill factor

η : conversion efficiency, %

lammonium

EIS : Electrochemical impedance spectroscopy

FE-SEM : field emission-scanning electron microscopy

Subscript

TBA : Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (aldrich)

DSSCs : dye-sensitized solar cells

IPCE : incident-photon-to-electron conversion efficiency

FTO : fluorine doped tin oxide

N719 : cis-di(isothiocyanato)-bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium-(II) bis-tetrabutyl-

1. 서론

염료감응 태양전지(DSSCs)는 전해질을 포함하는 전기화학적인 요소를 가지고 있어서, 광전기화학전지로 불리기도 한다^{1,2)}. 지난 30여년 가까이, 기본 구조의 변화가 거의 없이 현재 12%가 넘는 효율이 보고되고 있다³⁾. DSSCs는 보통 염료가 흡착된 다공성 TiO₂의 광전극, 요오드계의 전해질 그리고 I₃⁻를 I⁻로 환원시키는 백금의 상대전극으로 이루어져있다. 작동원리는 TiO₂의 광전극에 흡착된 염료가 빛을 받아서 바닥상태(HOMO)에 있던 전자가 들뜬 상태로 전이되어(LUMO) 보다 안정한 TiO₂의 전도대로 이동하게 되고, 이 전자는 외부회로를 통해 이동하여 전기로 사용된다. 산화된 염료는 I⁻계의 전해질로부터 전자를 받아 재생되고, Pt 계의 상대전극에서는 I₃⁻를 I⁻로 환원시키게 된다^{4,5)}. 기본 원리가 이해된다고 하더라도, 고효율의 태양전지

*Corresponding author: btahn@kaist.ac.kr, hskwon@kaist.ac.kr

Received July 15, 2014; Revised July 15, 2014;

Accepted July 15, 2014

를 제조하기 위해서는 보다 자세한 전자의 거동 분석이 필요하다. 최근 DSSCs의 내부 시스템을 보다 세밀히 분석하기 위해 Transient photocurrent/photovoltage measurements⁷⁾, open circuit voltage technique^{8,9)}, 그리고 intensity-modulated photocurrent/photovoltage spectroscopy (IMPS/IMVS)¹⁰⁻¹²⁾ 등이 사용되어져 왔다. 그리고 EIS 분석은 Si, 3-5족 화합물등의 다른 태양전지와 달리 액체 전해질의 DSSCs 시스템에서 유용하게 사용되어 왔고, 이를 통해 광전기화학 메커니즘 및 전자의 운동상태를 깊게 이해할 수 있는 강력한 도구로 여겨져 왔다¹²⁻¹⁴⁾.

광전극에서의 전자 흐름을 개선시키기 위해 core-shell¹⁵⁾, 표면처리^{16,17)} 등과 같은 방법이 시도 되어 왔다.

본 연구에서는 TiO₂ 입자간 연결을 개선하기 위한 방안을 소개하고, 이를 EIS를 통해 분석 하였다. 특히 TBA를 TiO₂ 나노입자가 분산된 paste에 첨가하여 줌으로 도포된 paste를 소성 시 동시에 TiO₂ 입자간 연결이 개선될 수 있는 방법을 이용하여 전기적 특성이 향상된 porous TiO₂ 층을 간단한 방법으로 제작하는 것을 제시하였다.

2. Experiment

2.1 preparation of working electrode

FTO 기판(TEC 8, 2.3 mm, Pilkington)을 크기에 맞게 자른 후 증류수, 아세톤, 에탄올, IPA 순서로 10분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척하여 준 후 90°C 오븐에서 30분간 건조하였다. 건조된 FTO 기판을 10분 간 O₂ plasma 처리를 하여 표면을 친수성으로 만들어 주고, 70°C에서 40 mM TiCl₄ 용액에 30분간 침지하였다. 이후 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 hot plate 위에서 150°C로 20분간 가열하여 주었다. 다공의 TiO₂ 층을 제작하기 위해 ENB Korea사의 20nm TiO₂ paste를 사용하였다. TBA 용액을 무수 에탄올에 0.15 M, 0.20 M, 0.25 M 농도로 제조한 후 이를 구입한 TiO₂ paste에 10wt% 첨가하여 50°C의 hotplate 위에서 하루 동안 교반하여 주었다. 준비된 TiO₂ paste를 닥터 블레이드(doctor-blade) 방법으로 코팅하고, 500°C, 30분간 소성하여 14 μm 두께의 TiO₂ 층을 제조하였다. 염료를 흡착시키기 위해 소성된 광전극을 0.3 mM 염료(N719) 용액(acetonitrile and tert-butanol 합성용액: 1:1, v/v)에 24hr 상온에서 침지하였다.

2.2 preparation of counter electrode

드릴을 이용하여 작은 구멍이 뚫린 FTO 기판을 광전극 제조와 같은 방법으로 세척하고, 건조하여 준비하였다. IPA에 10mM hydrogen hexachloroplatinate (IV) hydrate (H₂PtCl₆, 99.9%, Aldrich) 분산시킨 용액을 spin coating 방법으로 코팅하고, 450°C에서 30분 동안 열풍로에서 열처리를 하였다.

2.3 Fabrication of dye-sensitized solar cells

염료가 코팅된 광전극과 Pt 상대전극에 Surlyn (thickness: 60 mm, Dupont 1702)을 사용하여 열과 압력을 가해 샌드위치 구조로 조립한다. 액체 전해질(0.1 M LiI, 0.05 M I₂, 0.6 M 1,2-dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide, and 0.5 M 4-tert-butylpyridine in anhydrous acetonitrile)을 상대전극의 작은 구멍을 통해 주입하고, 커버글라스와 실링지를 열과 압력을 이용하여 구멍을 막아 염료감응 태양전지제작을 완료하였다.

2.4 Characterization

TiO₂ paste에 다른 농도의 TBA (0.15 M, 0.20 M, 0.25 M)를 첨가하여 준비된 광전극의 표면분석이 FE-SEM (Nano230, FEI co.)를 통해 실시되었다. 염료감응 태양전지의 성능이 Xenon lamp (AM 1.5 G, 100 mW cm⁻², Sol3A, class AAA, Oriol)하의 디지털 소스미터(Keithley 2400 digital source meter)를 통해 측정되었다. 파장대별로 여기된 전자가 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 IPCE가 측정되었다. 각 계면에서의 반응을 분석하기 위해 전기화학분석기(Biologic, VSP)를 사용하여 EIS를 측정하였다. EIS는 고주파 영역의 10⁶ Hz에서 저주파 영역의 10⁻¹ Hz까지의 주파수 범위로 측정되었다.

3. Results and discussion

3.1 Equivalent circuit in DSSCs

임피던스 분석을 위해서는 전지의 등가회로를 만드는게 중요한데 이 등가회로는 저항(resistor), 축전지(capacitor) 및 유전기(inductor)로 구성될 수 있다. 이 등가회로의 임피던스는 임의의 직류 전위에 작은 교류 전위를 더하여 전극에 인가한 뒤 얻어진 교류 전류를 해석함으로써 얻어질 수 있다. 저항은 직류 및 교류 전위에 상관없이 같은 위상을 유지하며 옴의 법칙을 따르나 전하를 모으는 축전기나, 유도 역전류를 생성하는 유전기는 응답 신호의 위상이 변하므로 이에 대한 이해가 필요하다. 입력된 교류 전위는 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (1)$$

ω 는 각속도이며 주파수(f)에 2π 를 곱하여 얻어진다. 저항만 있는 회로에서 전류값은 옴의 법칙에 따라 식 (2)로 나타내어진다.

$$I = \frac{V}{R} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{R} = I_0 e^{j\omega t}, \quad I_0 = \frac{V_0}{R} \quad (2)$$

전류와 전압은 위상이 같다는 것을 알 수 있다. 이는 저항(R)

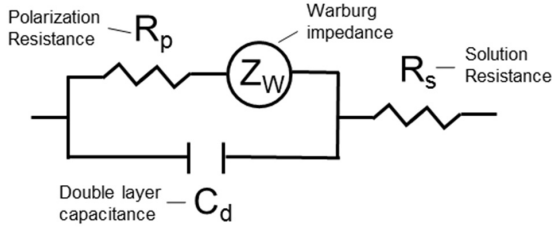


Fig. 1. 염료감응태양전지의 등가회로

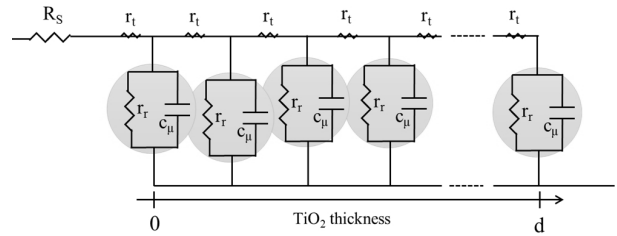
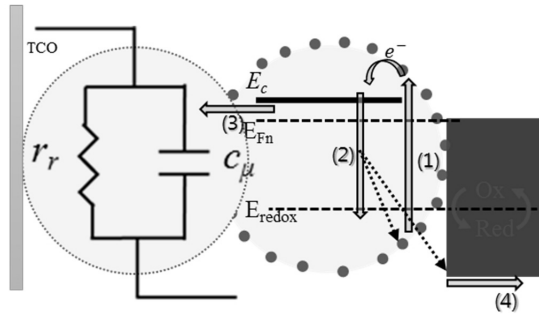


Fig. 3. TiO2 층 등가회로



- (1) C_{μ} (Chemical Capacitance)
- Convert excess carriers into a potential
- (2) R_{rec} (Recombination Resistance)
- Prevents the internal loss
- (3) Z_{et} (Impedance of Electron transport)
- (4) Z_{ht} (Impedance of Hole transport)

Fig. 2. TiO2 내에서의 전자흐름도

이 주파수에 의존하지 않는다는 것을 알려준다. 일반적으로 축전기는 회로에서 전하를 모으는 장치이며 기본적으로 두 도체판 사이에 유전체를 넣은 구조이다. 두 전극 사이의 전압에 의해서 양전하 및 음전하가 유도되고 이 전하간 발생된 전기적 인력에 의해 에너지를 저장한다. 이때 축전기에 저장된 전하의 양은 식(3)으로 나타낼 수 있다.

$$Q = C \cdot V, C = \epsilon \frac{A}{d} \tag{3}$$

정전용량 C(capacitance)는 단위 전압당 저장되는 전하량으로 유전율(ϵ), 도체판의 면적(A) 및 도체판 사이의 거리(d)로 결정된다. 저장된 전하량을 시간으로 미분하면 시간에 따른 전하량의 변화인 축전기에 흐르는 전류가 된다(식(4)).

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = \frac{dC \cdot V_0 e^{j\omega t}}{dt} = j\omega C \cdot V_0 e^{j\omega t} = \omega C \cdot V_0 e^{j(\omega + \pi/2)t} = j\omega C \cdot V \tag{4}$$

축전기에 흐르는 전류는 전압과 $\pi/2$ 의 위상차가 난다. 축전기의 임피던스는 식(5)로 나타내어지고, 주파수와 정전용량에 반비례하는 것을 알 수 있다.

$$Z_c = \frac{V}{I_c} = \frac{1}{j\omega C} \tag{5}$$

전기화학의 전극/전해질 계면은 전하이동 저항(R_c)과 전기이중층의 축전기(C_d)의 병렬 회로로 표현할 수 있다. 이에 전극 및 전해질의 직렬저항과 전해질의 확산 저항이 더해진 회로가 전기화학전지의 기본적인 등가회로가 된다(Fig. 1).

염료감응 태양전지의 등가회로는 Bisquet가 제안한 Transmission line 모델로 나타낼 수 있다. 이 모델은 TiO2 내 전자의 확산 및 재결합에 초점을 두고 있다.

TiO2 나노입자 하나를 송전선(transmission line)내 부하로 생각할 수 있고, 이때 TiO2 내부의 저항은 전자의 재결합 저항으로 재결합을 지연시키는 역할을 하며 축전기는 여기된 전자인하여 전위가 생성되는 것을 나타낸다. 이러한 TiO2 나노 입자는 전자확산 저항으로 표현되는 부하를 통해 연결되어 있고 TiO2 표면과 맞닿아 있는 전해질을 통해 홀이 이동하게 된다. TiO2 내 전자의 농도가 현저히 낮아 전자의 확산 저항이 매우 큰 경우는 TCO계면을 통해 전자의 이동이 일어나 TiO2 내 전자의 거동에 대해 조사할 수가 없다. 충분한 Forward bias 전압이 인가되어 TiO2 내 전자의 농도가 높아졌을 경우 TiO2 내에서 전자의 확산 저항이 무시될 수 있다. 위의 모델을 이용하면 porous TiO2 내 전자의 거동을 이해할 수 있다. 재결합 저항과 축전용량을 곱한 시간상수는 TiO2 내 전자의 수명시간으로 여겨질 수 있으며, 확산 저항과 축전용량을 곱한 시간상수는 전자전달 시간상수로 간주할 수 있다(식(6)).

$$\tau \text{ (Time constant)} = R_{rec} \cdot C_u \tag{6}$$

이를 통해 전자의 확산 상수를 계산할 수 있다. 확산 상수와 전자의 수명시간을 통해 전자의 확산 길이를 구할 수 있다(식(7)).

$$D_n = \frac{d^2}{\tau_n} = \frac{1}{r_i c_u}, L_n = (D_n \tau_n)^{0.5} \tag{7}$$

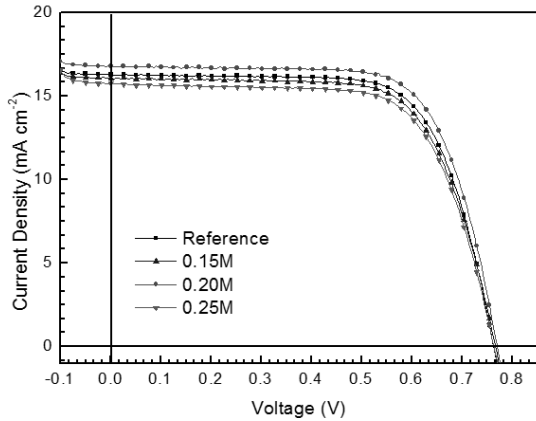


Fig. 4. TBA 첨가 농도에 따른 I-V 곡선

Table 1. TBA 첨가 농도에 따른 태양전지 특성 및 염료흡착량

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	η (%)	Dye loading (mol cm^{-2})
Reference	0.763	16.3	70.3	8.73	2.27×10^{-7}
0.15M	0.764	16.1	69.2	8.50	1.98×10^{-7}
0.20M	0.769	16.8	70.7	9.14	1.91×10^{-7}
0.25M	0.763	15.8	68.8	8.25	1.88×10^{-7}

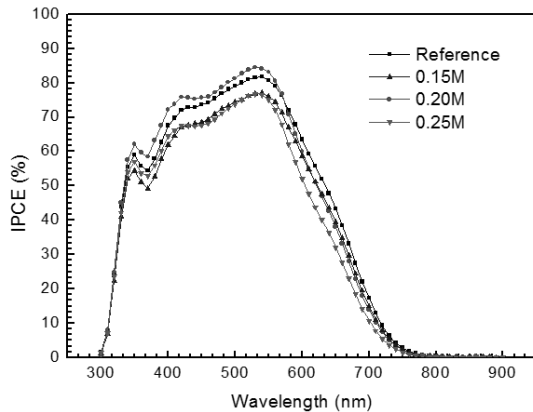


Fig. 5. TBA 첨가 농도에 따른 IPCE

3.2 Performance of DSSCs by addition of the TBA to the TiO₂ paste

Fig. 4는 TBA 첨가 농도에 따른 DSSCs의 성능을 나타내는 IV 곡선이고, 이에 대한 수치들은 Table 1에 정리되어 있다. TBA를 사용하지 않은 것을 기준(Reference)으로 사용하였다. 기본적으로 대조군의 경우 염료 흡착량은 $2.27 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ 으로 가장 많은 양의 염료를 보였다. 전구체가 들어간 경우 모든 경우에 염료의 양은 줄어들었다. 이는 첨가된 TBA가 나노입자의 결정성을 어느 정도는 방해하는 것에서 기인하는 것으로 보인다. 첨가 농도가 높아지면서 이런 경향은 더 커진 것으로 보여지고 있다. 0.15 M 에서 0.25 M 까지 증가하는 동안 염료의 흡착량은 $1.98 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$, $1.91 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$, $1.88 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$

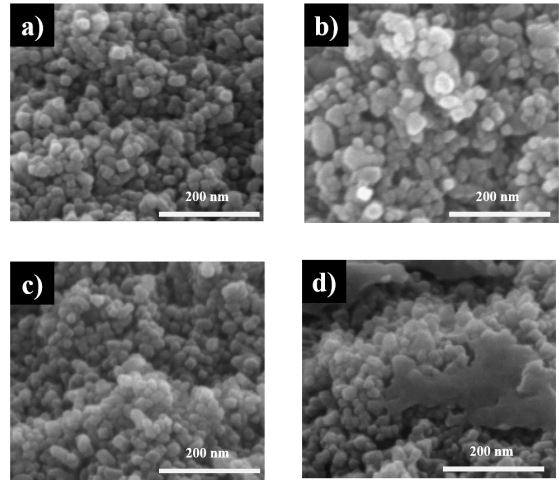


Fig. 6. TBA 첨가 농도에 따른 주사현미경 사진 a) 기준, b) 0.15 M, c) 0.20 M, d) 0.25 M

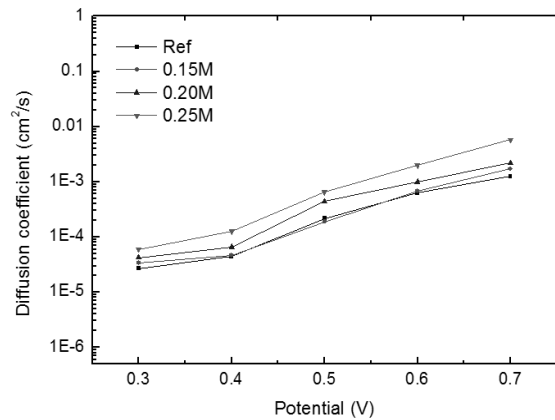


Fig. 7. TBA의 첨가 농도 별 TiO₂내의 전위에 따른 확산계수

까지 각각 떨어졌다. 그럼에도 불구하고, 0.20 M의 전구체 사용시 효율은 상승하였는데, 이는 TiO₂ paste에 첨가된 적정농도의 TBA가 전류값의 상승에 크게 기여한다고 볼 수 있다. 나머지 0.15 M, 0.20 M 두 경우에는 전류값이 모두 하락했다.

Fig. 5는 TBA 첨가 농도에 따른 IPCE를 나타낸다. TBA 농도 변경에 따라 파장대별 변환효율이 달라지는 것을 알 수 있다. 0.20 M을 첨가하여 주었을 때, 가장 큰 효율을 내는 것을 알 수 있고, 이 결과는 위의 IV 곡선결과와 잘 맞는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 각기 다른 농도첨가로 제작된 광전극의 주사현미경 사진을 보여준다. 사진을 살펴보면 기준 전지에 비해 TBA가 함유된 입자의 크기가 큰 것을 알 수 있다. 또한 농도가 0.25 M로 사용된 경우는 TBA가 입자와 덩어리를 이루는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 입자 크기는 기본적으로 흡착된 염료의 양을 줄일 것으로 예측되며, 감소된 전류 값을 원인으로 추정된다.

EIS 분석을 통해 TiO₂내 전자의 거동을 알아보았다. Forward bias를 인가하면서 EIS를 측정함으로써 TiO₂내 전자의 특성을 알 수 있고, 인가된 bias의 크기에 따라 TiO₂내 전자의 농도가 변화

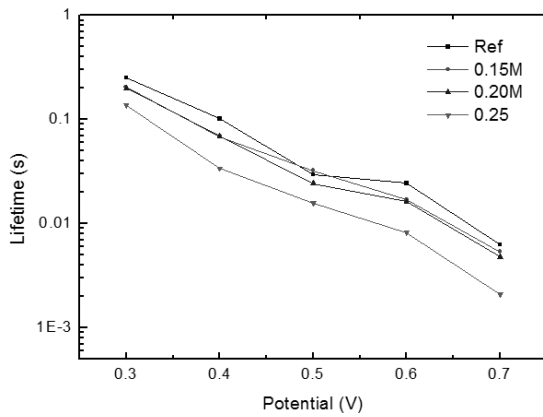


Fig. 8. TBA의 첨가 농도 별 TiO₂내의 전위에 따른 전자의 수명

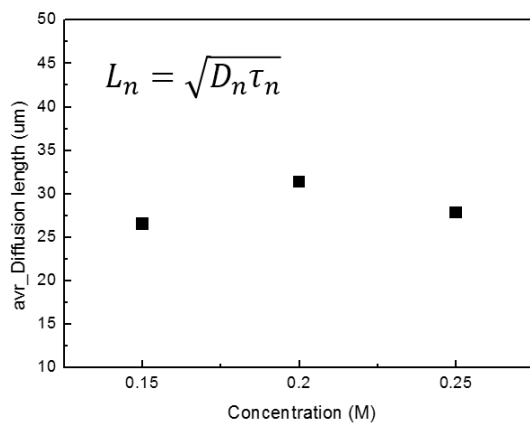


Fig. 9. TBA의 첨가농도 별 TiO₂내의 평균 확산 거리

여 물리적 특성이 변하는 것을 관찰할 수 있다. 각 전지의 물리적 특성을 비교하기 위해 다양한 bias 전압을 인가하여 주면서 EIS를 측정하여 물리적 특성을 관찰 하였다. Fig. 7에서, TBA 첨가 농도가 높아질수록 TiO₂내 전자 확산 계수는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 TiO₂ 입자간의 연결이 TBA에 의해 개선되고, 첨가농도가 증가할수록 그 영향이 커지는 것을 알 수 있다. 그러나 전자의 수명시간은 TBA의 농도가 높아질수록 작아지는 것을 Fig. 8에서 확인할 수 있는데, 이는 TiO₂ 입자의 표면 상태가 TBA에 의해 더 많아져 재결합이 더 잘 이루어 지는 것으로 여겨진다. 위의 결과를 토대로 Fig. 9에서는 확산길이를 확인 하였다. TBA 0.2 M 농도가 TiO₂ paste에 첨가되어 만들어진 전극이 가장 긴 확산 길이를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이로 인하여 염료로 인해 생성된 전자들이 TiO₂내에서 재결합을 통해 소멸되지 않고 FTO기판에 수집되어 높은 단락 전류를 보이는 것을 확인할 수 있다.

4. Conclusions

염료감응 태양전지의 일전극 주소재인 TiO₂ 페이스트에

TBA를 첨가하여 나노소재의 변화를 유도하고, 이를 이용하여 만들어진 전극을 이용한 태양전지 특성을 살펴보았다. 제조된 일전극의 주사현미경 사진에 의하면, TBA는 일전극에 도포된 TiO₂의 크기를 다소 증가시키며, TiO₂ 나노입자의 전결 부분에도 영향을 주어 전자의 흐름을 개선하는 것으로 보인다. 다양한 농도의 TBA를 사용함으로써, 최적화된 Ti 전구체 농도를 찾고, 이들을 EIS 분석함으로써 전지 효율 향상에 기인한 요소들을 확인하였다. 분석에 의하면, 첨가된 TBA 농도가 0.2 M 이었을 경우 확산거리는 31.34 μm로 가장 길어 9.14 %의 효율을 보였다.

Acknowledgments

This work was financially supported by the R&D program of KETEP (20123010010070).

References

- O'Regan, B., and Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737-740, 1991.
- Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **4**, 145-153, 2003.
- Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diau, E. W. G., Yeh, C. Y., Zakeeruddin, S. M., and Grätzel, M. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science* **334**, 629-634, 2011.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., and Pettersson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews* **110**, 6595-6663, 2010.
- Grätzel, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic Chemistry* **44**, 6841-6851, 2005.
- Nakade, S., Saito, Y., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y., and Yanagida, S. Influence of TiO₂ nanoparticle size on electron diffusion and recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cells. *J Phys Chem B* **107**, 8607-8611, 2003.
- Van de Lagemaat, J., and Frank, A. J. Nonthermalized electron transport in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films: Transient photocurrent and random-walk modeling studies. *J Phys Chem B* **105**, 11194-11205, 2001.
- Bisquert, J., Zaban, A., Greenshtein, M., and Mora-Seró, I. Determination of rate constants for charge transfer and the distribution of semiconductor and electrolyte electronic energy levels in dye-sensitized solar cells by open-circuit photovoltage decay method. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 13550-13559, 2004.
- Zaban, A., Greenshtein, M., and Bisquert, J. Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements. *ChemPhysChem* **4**,

- 859-864, 2003.
10. Oekermann, T., Yoshida, T., Minoura, H., Wijayantha, K. G. U., and Peter, L. M. Electron transport and back reaction in electrochemically self-assembled nanoporous ZnO/dye hybrid films. *J Phys Chem B* **108**, 8364-8370, 2004.
 11. Bisquert, J., and Vikhrenko, V. S. Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem B* **108**, 2313-2322, 2004.
 12. Kern, R., Sastrawan, R., Ferber, J., Stangl, R., and Luther, J. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. *Electrochimica Acta* **47**, 4213-4225, 2002.
 13. Wang, Q., Moser, J. E., and Gratzel, M. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem B* **109**, 14945-14953, 2005.
 14. Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Boschloo, G., and Hagfeldt, A. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **87**, 117-131, 2005.
 15. Thavasi, V., Renugopalakrishnan, V., Jose, R., and Ramakrishna, S. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering R: Reports* **63**, 81-99, 2009.
 16. Park, K. H., Jin, E. M., Gu, H. B., Shim, S. E., and Hong, C. K. Effects of HNO₃ treatment of TiO₂ nanoparticles on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells. *Materials Letters* **63**, 2208-2211, 2009.
 17. Song, M. Y., Kim, D. K., Jo, S. M., and Kim, D. Y. Enhancement of the photocurrent generation in dye-sensitized solar cell based on electrospun TiO₂ electrode by surface treatment. *Synthetic Metals* **155**, 635-638, 2005.