

염료감응 태양전지용 고효율 광산란층에 대한 연구

(Study of Highly Efficient Light Scattering Layers for Dye-Sensitized Solar Cells)

원성근¹⁾, 강현수^{2)*}
(Sung Keun Won and Hyun-Soo Kang)

요약 본 연구는 염료감응 태양전지의 효율을 높이기 위해 새로운 구조의 광산란층을 개발하고, 광산란 입자 형태에 따른 광산란 효과를 분석하는 것이다. TiO₂ 나노로드 입자로 구성된 구형과 보울형 구조의 클러스터를 다양한 증기압을 갖는 용매 내에서 전기분무법을 이용하여 셀을 제작하였고, 그것들의 광전 특성과 광산란 능력을 비교하였다. 클러스터는 직경 3nm, 길이 25nm 크기의 TiO₂ 나노로드 입자들이 응집되어 있으며, 메조기공 구조로 인해 최대 113.57m²/g의 비표면적을 나타내었다. 클러스터를 광산란층으로 도입한 염료감응 태양전지는 뛰어난 광전 성능을 나타내었다. 그 중 보울형 광산란층으로 구성된 셀은 클러스터를 구성하는 TiO₂ 나노로드에 의한 전자 이동 능력, 메조 기공에 의한 염료 흡착 능력, 그리고 보울 구조로 인한 다중 광산란 능력에 의한 효과로 가장 높은 9.13%의 에너지 변환 효율을 보였다. (100mW/cm²)

핵심주제어: 염료감응 태양전지, 광산란층, 전기 분무, TiO₂ 나노로드, 보울형 구조체, 구형 구조체

Abstract The purpose of this study is to develop novel scattering layer, and investigate the effect of morphology of scattering center on the performance for dye-sensitized solar cells. We prepared the spherical- and bowl-shaped clusters of titania(TiO₂) nanorods using and electro spray technique and examine the photovoltaic properties of the clusters, in conjunction with their light scattering ability. The nanorods with a diameter of about 3nm and the length of about 25nm formed clusters with different morphology depending on the vapor pressure of the solvent. The clusters possessed high specific surface areas of up to 113.57m²/g and mesoporous structures. Dye-sensitized solar cells containing the clusters as a scattering layer displayed excellent photovoltaic performance. The cell with a scattering layer of the bowl-shaped TiO₂ nanorod cluster exhibited the highest energy conversion efficiency of the cells of 9.13% under AM 1.5 global illumination of 100mW/cm². Such high efficiency was attributed to the high dye loading capacity and multiple light scattering ability of the bowl-shaped TiO₂ nanorod cluster.

Keywords: Dye-sensitized solar cell, scattering layer, electro spray, TiO₂ nanorod, bowl, sphere

* Corresponding Author: hskang@cbnu.ac.kr
Manuscript received April 04, 2023 / revised May 06,
2023 / accepted June 07, 2023

1) 충북대학교 정보통신공학부, 제1저자
2) 충북대학교 정보통신공학부, 교신저자

1. 서론

최근 에너지 고갈 문제와 심각한 환경 문제 등으로 태양광 발전과 같은 친환경 신재생 에너지에 대한 관심이 늘어나고 있는 추세이다. 대표적인 신재생 에너지원은 풍력, 수력, 바이오 에너지, 연료전지, 태양전지 등이 있으며, 그 중 태양전지는 환경 친화적인 에너지 산업의 핵심이다. 태양전지는 반영구적으로 이용할 수 있는 태양에너지를 이용하여 빛 에너지를 전기 에너지로 변환하는 방식으로, 소재에 따라 무기 태양전지, 유기 태양전지, 유·무기 하이브리드 태양전지로 분류된다.

염료 감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cell, DSSC)는 1991년 Grätzel 교수 연구진이 최초로 개발한 이후(O'Regan and Grätzel, 1991), 경제성과 단순한 제작 공정 등의 특징으로 인해 실리콘 태양전지를 대체하는 차세대 태양전지로 광범위하게 연구가 되고 있다(Hore et al. 2005). DSSC는 광합성 원리를 이용하여 빛 에너지를 전기 에너지로 변환하는 방식이며, Fig. 1과 같이 태양광으로부터 광전자를 여기시키는 염료(dye-sensitizer), 염료를 흡착시키고 염료로부터 여기된 광전자를 전극으로 이동시키는 이산화 티탄(TiO_2) 전극과 염료에 생성된 홀을 환원시켜주는 전해질(electrolyte)로 구성된다.

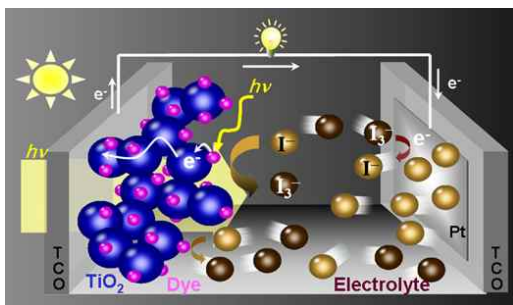


Fig. 1 Schematic diagram of the DSSCs

DSSC의 성능을 향상시키기 위한 다양한 시도가 있었으며, 광전극 소재로 메조 기공(Mesoporous) 이산화 티탄(TiO_2)을 사용하여 에너지 변환효율 12% 이상을 달성한 연구 결과가 보고 되었다(Yella et al. 2011). 일반적으로, TiO_2 광전극은

DSSC의 성능 향상을 위해 가장 중요한 요소로, 보다 많은 염료를 흡착시키기 위해 TiO_2 의 비표면적이 클 것이 요구된다. 그리고 1차원 나노 구조(1-D nanostructured) TiO_2 를 광전극으로 사용하게 되면 전자 확산 경로가 제한되어 DSSC 내에서 전하 이동이 촉진되게 된다. 추가로, 태양전지의 효율을 향상시키는 방안으로 광산란층(light-scattering layer)를 사용하고 있는데, 광산란층은 광전극 내에서 빛이 머무는 시간과 이동 거리를 증가시켜 염료의 광전자 여기를 촉진시키는 역할을 하게 된다. 이를 통해, 광전극의 광포집 효율이 증가하고 결과적으로 DSSC의 에너지 변환 효율이 향상된다. 이러한 개선 방법들 중에서 광산란 효과는 간단하게 광포집능을 향상시킬 수 있는 방법으로 많은 연구가 진행되었다(Usami et al. 1997). 일반적으로 TiO_2 광전극은 염료가 흡착할 수 있는 비표면적을 확보하기 위해 10-25nm 크기의 나노 입자로 이루어져 있기 때문에 가시광 영역에서 투명하게 되고, 따라서 조사되는 태양광 중 일부만 사용이 가능하다. 1997년 Usami 교수 연구진은 태양광 스펙트럼의 가시광 영역에서 광산란을 발생시키기 위해 상대적으로 큰 입자를 광산란층으로 도입하였다(Usami et al. 1997). 나노 입자로 구성된 광전극 상부에 큰 입자를 배치한 새로운 구조의 광전극을 도입하여 상부층의 광산란 효과에 의해 광포집능을 증가시켰다. 하지만, 마이크로미터 크기의 입자는 작은 비표면적으로 인해 광전극의 염료 흡착부가 감소하게 되고, 결과적으로 소자의 성능 저하를 야기하는 문제가 있었다. 이런 단점을 극복하기 위해 염료를 흡착하면서도 광포집을 동시에 할 수 있는 메조 기공 마이크로스피어(mesoporous microsphere)(Yang et al. 2010), 중공 구조체(hollow sphere)와 거울상 구조(mirror-like structure)(Yu et al. 2010) 같은 다기능성 TiO_2 구조에 대한 많은 연구가 진행되었다. 비록 많은 시도가 있었지만, 광전극층으로써 요구 조건을 모두 만족하는 광산란층에 대한 개발은 아직 발표되지 않았다. 따라서 광전극의 역할을 동시에 수행할 수 있는 새로운 구조의 광산란층에 대한 개발이 필요하다.

본 연구에서는 광전극의 특성을 충족시키기 위

해, 1-D TiO_2 나노로드(nano-rod) 클러스터로 구성된 보울형 광산란층을 개발하고자 하였다. 클러스터는 메조 기공 구조로 구성되어 많은 염료 흡착을 할 수 있도록 높은 비표면적을 가지며, 동시에 1-D 나노로드 입자로 인해 전자 확산 방향이 제한되어 전하 이동 촉진이 가능하게 하였으며, 클러스터의 형태를 제어하여 형태에 따른 가시광 파장 영역에서의 광산란 효과를 분석하고자 하였다.

2. 제작 및 실험

2.1 물질

티타늄 부톡사이드 (titanium butoxide, TTBu), 라우르산 (lauric acid, LA), 시클로헥산 (cyclohexane), 에탄올 (ethanol)은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. 시스-다이소티오시아네이트-비스(2,2-바이피리딘-4,4-디카르복실라토) 루세늄(II) 비스(테트라부틸암모늄) (D719), 투명전도성 기판(fluorine doped tin oxide (FTO)), 그리고 Ti-Nanoxide D 페이스트는 Solaronix에서 구입하였다. 물은 증류 후 탈이온화하여 사용하였다.

2.2 LA@ TiO_2 복합체 합성

LA@ TiO_2 복합체는 솔보서멀 방법을 통해 합성하였다. TiO_2 나노로드 합성은 다음과 같다. 라우르산이 들어간 시클로헥산에 티타늄 전구체로 TTBu를 1.0mmol에서 4.0mmol까지 첨가한 뒤 200°C로 24시간 가열한다.

2.3 TiO_2 클러스터 전기 방사(electro-spray)

FTO 위에 Ti-Nanoxide D 페이스트를 닥터블레이드법으로 코팅한 뒤 대기 중에서 500°C 온도로 30분 간 소결하여 TiO_2 나노결정 (nanocrystallites, NC) 필름을 코팅한다. 모든 샘플에서 NC 필름은 FTO 기판 위에 약 10 μm 의 동일한 두께로 코팅하였다. 솔보서멀을 통해

제조된 TiO_2 나노로드는 탈이온수(deionized water), 에탄올(ethanol), 그리고 시클로헥산(cyclohexane) 용액에 각각 20wt% 농도로 분산시킨 뒤, 고전압이 인가된 주사기(ESP200RD, NanoNC)에 로딩하였다. 그 다음, NC가 코팅된 FTO 기판 위에 20kV의 전기장을 인가하여 전기 방사를 수행하였다. 이 때, 전기 방사는 top-down 방식으로 설계하였고, 주사 속도는 5ml/hr로 제어하였다. 노즐과 기판 사이 거리는 10cm를 유지하며 기판의 동작 제어 시스템을 통해 약 3 μm 의 균일한 두께로 도포하였다.

2.4 광산란층이 도입된 DSSCs 제작

소결된 TiO_2 광전극은 D719 염료가 $3 \times 10^{-4}\text{M}$ 농도로 희석된 에탄올 용액에 12시간 동안 침적시켰다. 염료가 흡착된 광전극 위로 백금이 코팅된 대전극을 배치시키고, 25 μm 두께의 실린 필름으로 밀봉하였다. 전해질은 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 아이오다이드(BMI, 0.7M, Merck), 요오드(0.03M), 구아니디움 티오시아네이트(GSCN, 0.1M, Aldrich), 그리고 4-tert-부틸피리딘 (TBP, 0.5M, Aldrich)을 아세토니트릴과 발레로니트릴이 85:15 부피비율로 혼합된 용액에 녹여서 제조한 뒤, 대전극 홀을 통해 주입하여 DSSC를 제작하였다.

2.5 Characterization

솔보서멀을 통해 합성된 TiO_2 나노입자는 솔보서멀 직후 as synthesized nanoparticle 상태로 샘플링하여 HR-TEM(JEOL JEM-2000FX II)으로 분석하였다. 전기 방사로 제조된 클러스터의 표면 특성과 형상은 기판에 방사된 상태로 샘플링하여 FE-SEM(FEOL JSM-6330F)으로 관찰하였다. 클러스터의 비표면적과 기공 크기 분포는 77K 온도에서 질소 흡·탈착법을 이용해 측정하였다(Micrometrics ASAP 2000). 모든 샘플은 기판에서 따로 분리 채취하여 200°C, 10 $^{-6}$ Torr 하에서 10시간 동안 디가스 전처리 후 측정을 수행하였다. 비표면적은 Brunauer - Emmett - Teller (BET) 법을 통해 계산하였고, 기공 크기

분포는 Barrett - Joyner - Halenda(BJH) 공식으로 계산하였다. 반사도는 Perkin Elmer사의 Lamda25 instrument 모델로 측정하였다.

광전 변환 효율 측정은 DSSC에 AM1.5 태양광이 조사될 수 있도록 450W Xe 램프를 사용하였다. DSSC의 광전 특성은 외부 포텐셜 바이어스를 인가한 뒤 Keithley 2400 source meter를 사용하여 광전류 발생량을 분석하였다. 광원은 75W 단파장 Xe 램프를 사용하여 5Hz 속도로 측정하였다. 전자 이동 속도(electron transport time)와 전자 재결합 시간(electron recombination time)은 각각 intensity modulated photocurrent spectroscopy(IMPS)와 intensity modulated photovoltage spectroscopy(IMVS)로 측정하였다. IMVS는 개방회로 조건에서 수행하였다. cell의 외부는 Solatron 1260 Impedance (Gain-Phase Analyzer)를 주기 반응 분석기(FRA)에 직접 연결하여 측정하였다. IMPS는 Photentiostat amplifier(EG&G PAR 273)를 cell에 연결하여 수행하였다.

3. 실험결과

Fig. 2는 솔보서멀을 통해 합성된 TiO₂ 나노입자의 HR-TEM 분석 결과이다. Fig. 2(a)에서 보듯이, Ti 전구체인 TTBU 농도가 낮으면 다이아몬드 형태의 나노 결정이 합성되었다가, TTBU 농도가 높아지게 되면 직경 약 3nm, 길이 약 25nm의 나노로드 형태 나노 결정이 합성되는 것을 알 수 있다(Fig. 2(b)).

Fig. 2(c)의 HR-TEM 결과는 라우르산(LA)이 용해되어 있는 시클로헥산 용액 내에서 TTBU 농도가 증가하면 <001> 방향성을 가지고 성장하면서 {101} 면이 서로 지그재그 패턴을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 나노 로드는 일반적으로 비등방성 결정 성장을 통해 형성되며, 그것은 다양한 결정면들이 표면 자유에너지 차이가 있을 때 발생한다고 알려져 있다. TiO₂의 경우, 리간드를 사용하여 결정면에 선택적 결합을 유도하여 로드 형성을 제어하는 다양한 방법들이 보고되어 있다(Thir et al. 2006). Fig. 2(d)와 같이, 시

클로헥산과 TTBU를 이용하는 합성 시스템에서는 LA에 존재하는 카르복실 그룹이 Ti 표면 원자에 선택적인 흡착이 이루어짐으로써 TiO₂의 단방향 성장이 유도되어 나노 로드가 합성되는 것으로 생각된다. TTBU 전구체의 주입은 TiO₂ 시드 내 높은 표면에너지를 갖는 {001}면을 상쇄시키기 위해 상대적으로 표면에너지가 낮은 {101}면이 노출되는 방향으로 성장을 하게 되었다고 할 수 있다.

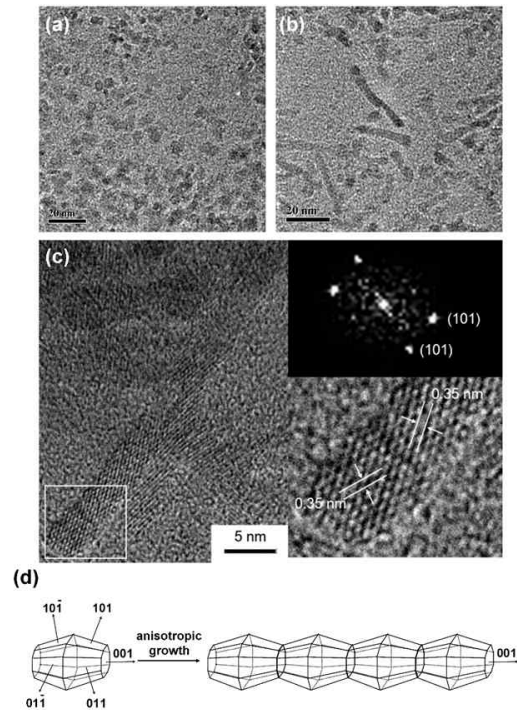


Fig. 2 TEM images of LA@TiO₂ obtained with different amounts of TTBU: (a) 1 and (b) 4mmol. (c) HR-TEM image of LA@TiO₂ nanorods, with corresponding fast Fourier transform (FFT) diffractogram and individual LA@TiO₂ nanorod. (d) Schematic diagram showing the anisotropic growth of LA@TiO₂

전기 방사 시 전기 방사 용액의 증기압이 LA@TiO₂ 복합체에 미치는 영향을 분석하였다. Fig. 3은 전기 방사를 통해 얻어진 물질에 대한 FE-SEM 이미지이다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이, 증기압이 낮은 물(23.756mmHg)을 용매로

사용하여 전기 방사를 하게 되면 TTbu 포함된 드랍릿이 기관에 도달하기 전에 충분한 용매의 기화가 진행되지 않아 작은 TiO₂ 입자들이 분산된 형태로 증착이 되게 된다.

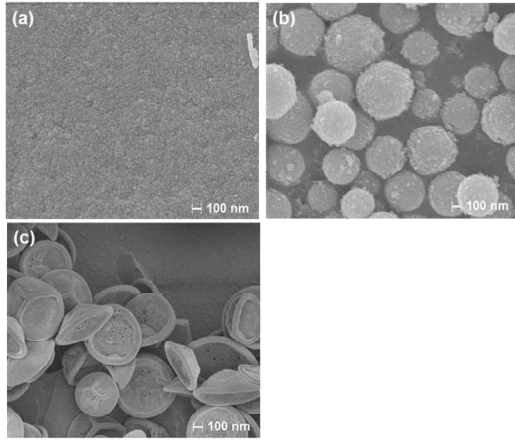


Fig. 3 FE-SEM images of electro sprayed TiO₂ with various solvents of (a) de-ionized water, (b) ethanol, and (c) cyclohexane

반면에 에탄올(58.71mmHg)과 같이 용매의 증기압이 높아지면 드랍릿이 도달하기 전에 용매의 증발이 이루어지며 직경이 약 300에서 600nm 크기인 구형의 TiO₂ 클러스터 (S-TiO₂)를 형성하는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 3(b)). 용매의 증기압이 시클로헥산(97.83mmHg)과 같이 충분히 높아지게 되면, 300에서 700nm 크기를 갖는 보울 형태의 TiO₂ 클러스터(B-TiO₂)가 형성된다 (Fig. 3(c)). 용매의 증기압이 더 높아지게 되면 증착이 이루어지지 않는데, 이는 드랍릿이 전기 방사 팁을 통해 분사가 되기 전에 용매가 증발되며 전기 방사 팁을 막기 때문으로 보인다. 클러스터는 droplet의 표면장력 하에서 droplet의 형상을 따라 입자들의 응축이 일어나기 때문에 roughness가 낮은 구조체로 형성되는 것으로 추정된다.

이 결과들을 토대로 추정하는 전기 방사 공정 중 용매의 증기압에 따라 클러스터의 응집 형태가 제어되는 메커니즘은 Fig. 4와 같다. 용매의 증기압이 낮으면, 드랍릿이 기관에 도달할 때 용매의 증발이 충분하지 않아 결과적으로 입자의 응집이 이루어지지 않은 형태로 증착이 되게 된다.

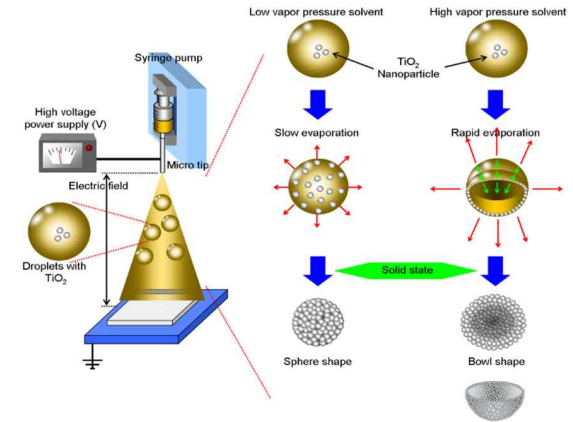


Fig. 4 Proposed mechanism for the formation of sphere- and bowl- shaped TiO₂ clusters via electro spray process

용매의 증기압이 전기 방사 도중 충분히 증발될 수 있도록 적당한 경우, 드랍릿의 표면장력에 의해 표면에너지가 최소화되는 방향인 구형을 유지하며 천천히 수축이 되며 구형의 클러스터를 형성하게 된다. 반면, 용매의 증기압이 높아지게 되면, 전기 방사 시 드랍릿 내 용매가 급격하게 증발이 되면서 드랍릿의 형태를 유지하지 못하고 무너지며 보울 형태를 형성하는 것으로 생각된다.

전기 방사로 형성된 TiO₂ 클러스터의 비표면적과 기공 크기 분포를 질소 흡탈착 등온선을 통해 분석하였다 (Fig. 5와 Table 1). 전기 방사 클러스터들은 단순 나노 입자인 NC와 다르게 질소 흡탈착 등온선이 약 0.5-0.8의 P/P₀ 범위에서 히스테리시스 루프를 형성하는 것을 알 수 있는데, 이것은 H2 타입 히스테리시스를 갖는 type-IV 메조기공 구조에 해당한다. 이를 통해, 전기 방사로 제조된 클러스터들은 메조 기공 구조를 가지고 있음을 확인하였다. BET법으로 계산된 S-TiO₂, B-TiO₂, 그리고 NC의 비표면적은 각각 113.57m²/g, 93.10m²/g, 그리고 48.02m²/g이다.

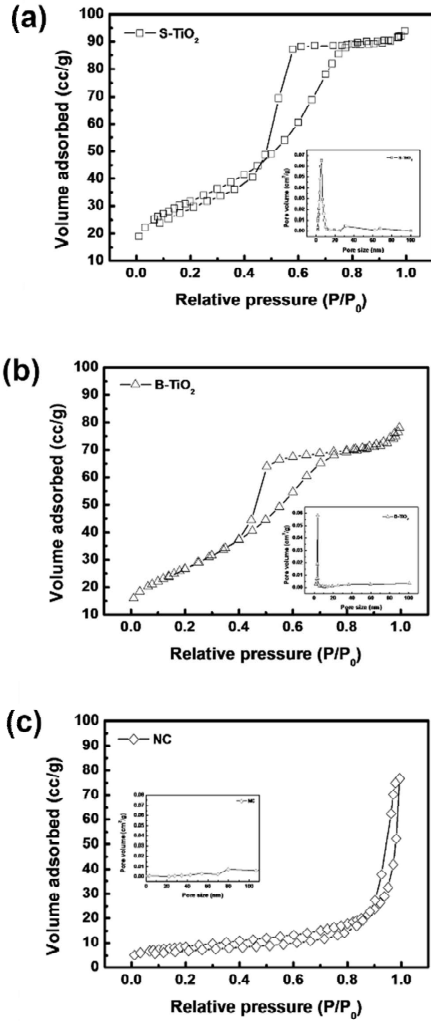


Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms for (a)S-TiO₂, (b)B-TiO₂, and (c)NC, and the corresponding pore-size distributions (inset)

Table 1 Specific surface area and average pore size of the samples

Samples	Specific surface area (m ² /g)	Average pore size (nm)
S-TiO ₂	113.57	4.04
B-TiO ₂	93.10	3.68
NC	48.02	-

비록 B-TiO₂의 비표면적이 구형의 S-TiO₂ 비표면적에 비해 작지만, 단순 나노 입자로 구성된 NC의 비표면적에 비해 2배 이상 높은 것

을 확인할 수 있다. Fig. 5 내에 삽입된 그래프는 BJH공식을 통해 계산된 각 시료들의 기공 크기 분포로 S-TiO₂와 B-TiO₂가 각각 4.04nm와 4.68nm로 비슷한 수준이며, 크기 분포가 좁은 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여, 전기 방사로 제작된 클러스터들은 많은 염료 분자를 흡착할 수 있음을 알 수 있다. 반면, NC의 경우 기공 구조가 관찰되지 않았다.

Fig. 6(a)와 Table 2는 S-TiO₂(S-TiO₂ cell), B-TiO₂(B-TiO₂ cell), 그리고 NC(NC cell)로 제작된 DSSC의 광전류-광전압 곡선(*J-V* curve)을 보여준다.

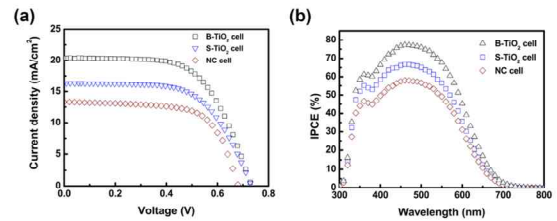


Fig. 6 (a) *J-V* curves for the resulting DSSCs containing the nanomaterials and (b) IPCE spectra for the cells (S-TiO₂ cell, B-TiO₂ cell, and NC cell)

Table 2 *J-V* parameters of S-TiO₂ cell, B-TiO₂ cell, and NC cell

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η
S-TiO ₂ cell	0.73	16.31	0.60	7.14
B-TiO ₂ cell	0.73	20.39	0.61	9.13
NC cell	0.68	13.92	0.58	5.32

NC로 제작된 cell의 에너지 변환 효율(η)은 5.32%, 단락 전류(*J_{sc}*) 13.32mA/cm², 개방 전압 (*V_{oc}*) 0.68V로 가장 낮은 반면, 전기 방사로 형성된 클러스터를 광산란층으로 도입한 cell은 곡선 인자(fill factor)는 비슷한 수준이지만, *J_{sc}*와 *V_{oc}*는 상당히 증가하였다. *V_{oc}*의 증가는 광산란층에 의해 전하 재결합이 억제되어 나타난 효과로 IMVS 분석에서 후술할 예정이다. S-TiO₂ cell과 B-TiO₂ cell의 *J_{sc}* 증가는 염료 흡착량

증가와 동시에 광산란 효과에 의한 것으로, 특히 보울형 클러스터를 광산란층으로 사용한 B-TiO₂ cell은 다른 후처리 공정 없이 NC cell에 비해 1.7배 높은 9.13%의 에너지 변환 효율을 보였다. B-TiO₂의 성능 개선 원인을 분석하기 위해 incident photon-to-current efficiency (IPCE)를 측정하였다. Fig. 6(b)는 단락 전류 하에서 파장에 따른 IPCE 스펙트라를 표현하였다. IPCE는 염료에 의한 광흡수 효율과 주입 전자의 양자 수득률에 의해 영향을 받는 인자로, 그것은 광전극의 비표면적 뿐만 아니라 형태와 밀접한 관계가 있다. 단파장 영역의 IPCE 값은 염료 흡착량에 의해 영향을 받으며(Cahen et al. 2000), 장파장 영역의 IPCE 값은 광산란 효과에 의한 것으로 알려져 있다(Hore et al. 2005). 전기 방사로 광산란층이 도입된 cell은 300-700nm 모든 파장 영역에서 광산란층이 없는 NC cell 보다 높은 IPCE 값을 보였고, 그것은 Fig. 6(a)의 J_{sc} 결과와 잘 일치한다. S-TiO₂와 B-TiO₂는 기공 구조로 인하여 염료 흡착량이 증가하였고, 클러스터의 광산란 효과로 인하여 장파장 영역에서도 IPCE 값이 크게 증가하였다고 할 수 있다. 특히, B-TiO₂ cell은 S-TiO₂ cell에 비해 장파장 영역에서 높은 IPCE 값을 보이는데, B-TiO₂와 S-TiO₂의 비표면적과 염료 흡착량(S-TiO₂ cell=145.75μmol/cm², B-TiO₂ cell=128.54μmol/cm²)이 비슷했다는 것을 고려하였을 때, 이것은 보울형 구조가 구형에 비해 광산란 효과가 크기 때문에 발생하는 결과라고 생각이 된다.

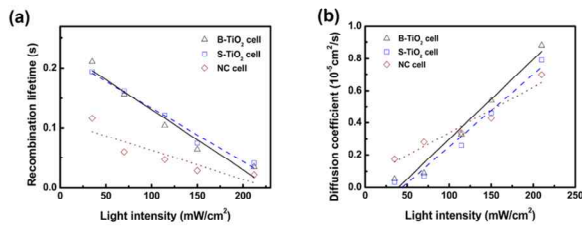


Fig. 7 (a) Electron lifetimes(τ_r) and (b) electron diffusion coefficients(D) of the DSSCs fabricated with the materials

Fig. 7은 cell 내에서 전자 수송과 전자 수명

에 대한 분석을 위해 IMPS와 IMVS 분석을 수행한 결과이다. 전자 수송 시간 τ_d (또는 lifetime τ_r)는 $\tau_d = 1/2\pi f_{IMPS}$ ($\tau_r = 1/2\pi f_{IMVS}$) 수식으로부터 계산할 수 있다. 확산 계수 D는 $D = d^2/(2.5\tau_d)$ 수식에 따라 IMPS 데이터로부터 계산된다. 여기서 d는 광전극의 두께, τ_d 는 전자 수송 시간($\tau_d = 1/2\pi f_{min, IMPS}$)이다. 클러스터 도입 cell의 τ_r 은 NC cell에 비해 긴 것으로 확인된다. 이것은 클러스터를 구성하는 1-D TiO₂ 나노로드에 의해 전자 이동 경로가 제한되고, 클러스터를 이루는 TiO₂ 나노 로드 1차 입자들 간의 연결성이 좋기 때문에 전자 트랩 사이트가 감소했기 때문이라고 할 수 있다. 이러한 τ_r 결과는 J-V 곡선의 V_{oc}의 경향과 잘 일치한다. NC cell에 비해 클러스터 cell은 더 높은 D 값을 보인다. 이것은 클러스터가 높은 염료흡착능과 광산란능을 가지기 때문이라고 할 수 있다. 흥미롭게, τ_r 값과 달리 D 값은 S-TiO₂ cell과 B-TiO₂ cell 사이에 차이가 있는데, 이것은 클러스터의 응집 모양이 광전 성능에 큰 영향을 주기 때문에 유발된 것으로 보인다. 보울 형태의 구조는 다중 광산란을 발생시킬 수가 있고, 그에 따라 향상된 광포집 성능에 의해 η 가 증가한 것으로 보인다.

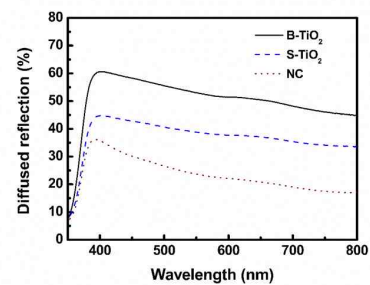


Fig. 8 DRS spectra of the clusters (S-TiO₂ and B-TiO₂) and NC

클러스터 응집 모양에 따른 η 차이를 분석하기 위해, 광산란 능력을 효과적으로 측정할 수 있는 방법인 diffused reflectance spectroscopy(DRS)로 광산란 효과를 조사하였다. Fig. 8은 S-TiO₂, B-TiO₂, 그리고 NC의 DRS 결과이다. NC에 비해 전기 방사로 제조된 클러스터의 반사도가 모

든 파장 영역에서 높은 것을 볼 수 있다. 특히, B-TiO₂의 반사도가 S-TiO₂의 반사도보다 높는데, 이것은 잘 알려진 중공 구(hollow sphere) 내부에서 발생하는 다중 광산란(multiple light scattering) 현상과 연관이 있다(Liu et al. 2014). 보울 안 쪽의 셸 형태는 중공 구 내부와 유사한 구조로 되어 있어 중공 구 내부 셸에서 발생하는 다중 광산란이 보울에서도 동일하게 발생할 수가 있기 때문에, 염료에 흡수되지 못한 광 효율이 증가하게 된다. 반면, NC는 가시광 영역에서 광산란을 발생시키기에는 입자의 크기가 작기 때문에 낮은 에너지 변환 효율을 갖게되며, S-TiO₂ cell의 경우 다중 광산란 능력이 없기 때문에 B-TiO₂ cell에 비해 에너지 변환 효율이 낮아진다. Cell의 DRS 결과와 광전 특성을 모두 고려하였을 때, 다중 광산란 특성이 있는 보울 구조의 TiO₂가 DSSC의 성능을 향상시키는 중요한 요인으로 작용하는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 솔보서멀법을 통해 직경 3nm와 길이 25nm 크기를 갖는 나노 로드 형태의 LA@TiO₂ 복합체를 합성한 후, 다양한 증기압을 갖는 용매를 이용하여 전기 방사를 수행하였다. 이를 통해 300에서 700nm 크기를 갖는 구형과 보울형의 TiO₂ 클러스터를 성공적으로 제어하였다. 전기 방사로 제조된 클러스터를 DSSC의 광산란층으로 도입하여 클러스터의 기공 구조로 인한 염료 흡착량의 증가 효과와 응집 구조에 의한 광산란 능력으로 고효율 DSSC를 개발하였다. 특히, 보울형태의 광산란층을 도입한 B-TiO₂ cell은 에너지 변환 효율 9.13%로 구형 광산란층 S-TiO₂ cell(7.14%)에 비해 높은 성능을 나타내었다. 이는 보울 구조가 다중 광산란을 유도하여 이를 통해 광포집 효율이 증가하였기 때문으로 보인다. 본 연구에서 개발한 보울 형태의 TiO₂ 클러스터는 태양전지 분야 뿐 만 아니라 광촉매 등 빛을 사용하는 다양한 응용분야에서도 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

References

- Cahen, D., Hodes, G., Grätzel, M., Guillemoles, J. F., Riess, I. (2000). Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B*, (104), 2053-2059.
- Hore, S., Nitz, P., Vetter, C., Prahl, C., Niggermann, M., Kern, R. (2005). Scattering spherical voids in nanocrystalline TiO₂ enhancement efficiency in dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.* 2011-2013.
- Liu, Y., Zhang, J., Sun, W., Gao, S., Shang, J. K. (2014). PdO loaded TiO₂ hollow sphere composite photocatalyst with a high photocatalytic disinfection efficiency on bacteria, *Chem. Eng. J.*, (249), 63-71.
- O'Regan, B., Grätzel, M. (1991). A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, (363), 737-740.
- Thir, M. N., Theato, P., Oberle, P., Melnyk, G., Faiss, S., Kolb, U., Janshoff, A., Stepputat, M., Tremel, W. (2006). Facile synthesis and characterization of functionalized, monocrytalline rutile TiO₂ nanorods, (22), 5209-5212.
- Usami, A. (1997). Theoretical study of application of multiple scattering of light to a dye-sensitized nanocrystalline photoelectrochemical cell, *Chem. Phys. Lett.*, (277), 105-108.
- Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Nazeeruddin, M. L., Sekiguchi, T., Grätzel, M. (2003). A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte, *Nat. Mater.*, (2), 402-407.
- Yang, W. F., Wan, F. R., Chen, Q. W., LI, J. J., Xu, D. S. (2010). Controlling synthesis of well-crystallized mesoporous TiO₂ microspheres with ultra high surface area for high-performance dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.*, (20), 2870-2876.
- 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., Grätzel, M. (2011). Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt(II/III)-based redox electrolyte exceed 12percent efficiency, Science, (334), 629-634.

Yu, H., Bai, Y., Zong, X., Tang, F., Lu, G. Q. M., Wang, L. (2010). Cubic CeO₂ nanoparticles as mirror-like scattering layers for efficient light harvesting in dye-sensitized solar cells, Chem. Commun., (48), 7386-7388.



원 성 근 (Sung Keun Won)

- 1990년 경북대 재료공학과 학사
- 2008년 삼성전자 Litho 수석 연구원
- 2010년 IBM Fishkill Logic 차세대 공정 개발 수석 연구원
- 2023년 충북대 전자 공학 석사 수료
- 삼성전자 파운드리 사업부 부사장



강 현 수 (Hyun-Soo Kang)

- 1992년 KAIST 전기및전자공학과 공학박사
- 1999년 하이닉스 반도체 과장
- 2001년 한국전자통신 연구원 선임연구원
- 2002년 중앙대학교 첨단영상대학원 영상공학과 조교수
- (현재) 충북대학교 공과대학 정보통신학부/컴퓨터통신연구소 교수