

## 염료감응태양전지의 효율향상을 위한 양극 및 음극의 열처리온도 최적화 연구

도석주\*, 김 참, 황기섭<sup>1</sup>, 이세근, 이성준, 김호영  
 대구경북과학기술연구원, <sup>1</sup>계명대학교  
 (sjdoh@dgist.ac.kr\*)

### Optimization study of annealing temperature of cathode and anode for the efficient dye-sensitized solar cell

Seok Joo Doh\*, Cham Kim, Hwang Kiseob<sup>1</sup>, Se Geun Lee, Sung Jun Lee, Hoyoung Kim  
 Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST), <sup>1</sup>Keimyung University  
 (sjdoh@dgist.ac.kr\*)

#### 서론

우리가 현재 사용하는 대부분의 에너지원인 석유, 석탄, 우라늄 등은 한번 사용하면 다시 사용할 수 없는 원료이다. 문제는 이들 원료의 매장량에 한계가 있다는 것이다. 특히 현대 산업사회가 가장 많이 의존하고 있는 석유는 10 ~ 20년 안에 지금의 생산량이 지속적으로 감소하여 향후 50년 이내에 고갈의 위기에 있다. 또한 노벨화학상 수상자인 미국 라이스 대학의 Smalley 교수는 현재 우리가 사용하는 에너지의 대부분은 석유와 석탄 그리고 천연가스 등에 의존하고 있지만 2050년에는 에너지 소비의 절반 이상이 태양광, 풍력, 지열 등과 같은 신재생 에너지로 대체될 것이라고 예측하였다. 그러므로, 화석연료의 사용으로 인해 배출되는 이산화탄소의 온실효과를 고려하면, 태양전지의 개발을 통한 친환경 에너지의 개발은 필수적이다.

그러나 기존의 실리콘 태양전지는 높은 가격과 원료고갈(실리콘)의 문제를 안고 있고, 순수 유기 태양전지는 화학적 불안전성과 낮은 에너지 변화효율로 인하여 아직은 순수 기초연구에 주력하고 있는 상황이다. 따라서 낮은 가격과 비교적 높은 변화효율을 가지고 있는 염료감응태양전지의 개발이 중요하다고 할 수 있다. 염료감응 태양전지는 Si 태양전지에 비해서 가격적인 측면에서 경쟁력이 있다. 그러나 아직 개발된 기술이 성숙되지 못했다. 따라서 첫째, 나노 결정산화물의 입자크기, 형상, 결정성, 표면상태를 조절하는 기술의 개발[1], 둘째, 전자 교환능력이 뛰어나고 장기안정성이 확보되는 음극 개발[2], 셋째, 빛과 열 안정성이 확보되며 나노 산화물반도체 표면과 견고한 화학적인 결합을 가지고 넓은 파장의 빛을 흡수할 수 있는 염료의 개발, 넷째, 완전 고체형 염료감응 태양전지 개발을 위한 고분자 매질의 전해질 개발이 필요하다.[3]

본 연구에서는 양극 나노 산화물반도체를 형성하는데 필요한 열처리조건 및 음극 Pt 층을 형성하는데 필요한 열처리 조건을 확립하는 연구를 진행하였다. 일반적으로 열처리 온도가 높으면 conducting oxide 층의 저항이 증가하여 셀의 효율이 감소되는 것으로 보고되고 있고, 열처리 온도가 낮으면 양극 및 음극을 형성할 때 필요한 고분자 및 용매 물질의 제거가 이루어지지 않는 것으로 보고되고 있다.

#### 본론

##### 1. 실험

양극의 역할은 전자 주개 형식인 N형 반도체 역할을 한다. 본 실험에서는 TiO<sub>2</sub> paste를

FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 유리기관위에 코팅하고, 열처리 하여 양극으로 사용하였다. (Effective area : 0.26cm<sup>2</sup>) 열처리 후 TiO<sub>2</sub> 기관에 대하여, 주사전자현미경 분석(FE-SEM, Hitachi), X선 회절 분석(XRD, D/Max-2500, Rigaku)을 실시하여 결정구조 및 표면구조를 관찰하였다. Figure 1은 TiO<sub>2</sub> 열처리 후 SEM image를 나타낸 것이다. 나노입자의 크기는 약 20~30nm인 것으로 관찰되었으며, 코팅된 나노입자의 두께는 약 9μm인 것으로 관찰되었다. 또한, 코팅된 TiO<sub>2</sub>는 Anatase 결정상으로 결정화 된 것으로 관찰되었다. (XRD data not shown)

염료용액은 Ruthenium 535-bisTBA(N719)를 ethyl alcohol 용매를 사용하여 0.3mM의 농도로 만들어 사용하였으며, TiO<sub>2</sub>를 24시간 동안 염료용액에 담아두어 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 충분히 침착되도록 하였다. (Ruthenium 535-bisTBA : cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium)

음극은 전해질의 산화 환원 반응을 돕는 촉매 역할을 수행하며 전자 받계의 P형 반도체 역할을 한다. 본 실험에서 음극은 Pt paste을 사용하여 thermal decomposition 방법으로 FTO 유리기관위에 Pt를 부착시켜 사용하였다. 본 실험의 전해질로는 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redox couple을 사용하였다.

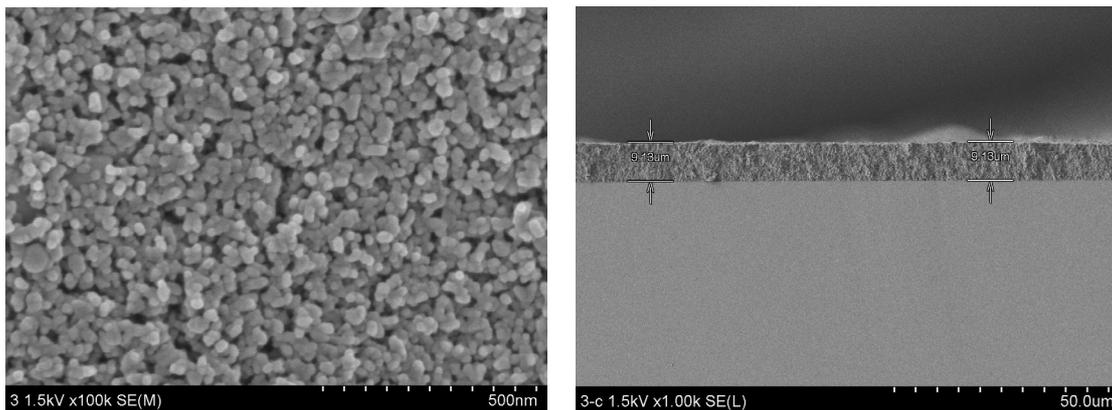
제작된 셀의 효율은 solar simulator 및 I-V measurement 장비를 이용하여 셀 효율을 평가하였다. 먼저, AM 1.5 조건 (100mW/cm<sup>2</sup>)의 빛을 셀에 조사한 후, I-V curve를 측정하여 다음과 같은 식에 의해 셀의 효율을 측정하였다.

$$FF = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{P_{f \text{ensity}}} \times 100 = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{f \text{ensity}}} \times 100$$

여기서  $V_{\max}$  (V)와  $J_{\max}$  (mA/cm<sup>2</sup>)는 J-V curve에서 최대 출력에서의 voltage와 current density를 나타낸다.  $V_{oc}$  (V)와  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>)는 open circuit voltage와 short circuit current density를 나타내며  $P_{f \text{ensity}}$  은 light intensity를 나타낸다.

Fig. 1. TiO<sub>2</sub> annealing 후 SEM image (Thickness : ~9μm)



## 2. 결과 및 토론

본 실험에서는 열분해법을 이용한 Pt counter electrode의 열처리 온도 최적화 실험을 먼저 진행하였다. Semiconductor로 TiO<sub>2</sub> paste를 이용하여 TiO<sub>2</sub> 막을 형성하였으며, 후열처리

는 500°C에서 30분간 진행하였다. 염료의 부착은 실험조건에 기술된 방법으로 진행하였다. Pt counter electrode는 Pt paste를 이용하여 형성하였다. 먼저 Pt paste를 FTO 유리기판에 코팅하고, 후열처리를 진행하였다. 이 때 열처리 온도는 350°C, 400°C, 450°C, 500°C로 하여 각각 30분간 소성시켰다.

Table 1은 Pt counter electrode의 열처리 온도에 따른 셀 효율을 정리하여 나타낸 것이다. 열처리온도가 증가할수록  $V_m$ 은 점점 감소하는 것으로 관찰되었다.  $J_m$ 은 350°C에서 400°C로 증가할 때 0.8mA/cm<sup>2</sup>정도 증가하였고, 450°C이상에서는 감소하였다.  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ 의 경우에도 350°C에서 400°C로 증가할 때 소폭 증가하였고, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 전체적인 효율은 400°C 열처리 온도에서 가장 높은 효율을 가지는 것으로 관찰되었다. Pt counter electrode를 형성하기 위해서는 Pt paste의 바인더 및 용매성분이 제거되고, Pt가 환원되어야 하므로 일정 이상의 온도가 필요하다. 본 실험에서는 400°C 이상의 온도에서 Pt paste의 바인더 및 용매성분이 제거되고, Pt가 환원되는 것으로 관찰되었다. 그러나 450°C 이상의 온도에서는 FTO 기판의 저항이 증가하는 단점이 있으므로, 최적의 Pt 환원 열처리 조건은 400°C인 것으로 생각된다.

Figure 2(a)는 Pt paste의 열처리 온도에 따른 염료감응 태양전지의 J-V curves를 나타내고 있다. 그림과 같이 400°C의 열처리 조건에서 가장 높은 효율을 보이고 있음을 알 수 있다.

Table 1. Pt counter electrode의 열처리 온도에 따른 셀 효율 측정

No.	Semiconductor	Annealing	Pt counter Annealing	$V_m$ (V)	$J_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Efficiency (%)
1	TiO <sub>2</sub>	500C, 30min	350C, 30min	0.45	12.1	0.72	14.6	0.52	5.4
2			400C, 30min	0.45	12.9	0.74	15.6	0.50	5.8
3			450C, 30min	0.42	11.9	0.72	14.7	0.47	5.0
4			500C, 30min	0.39	10.4	0.73	14.0	0.40	4.0

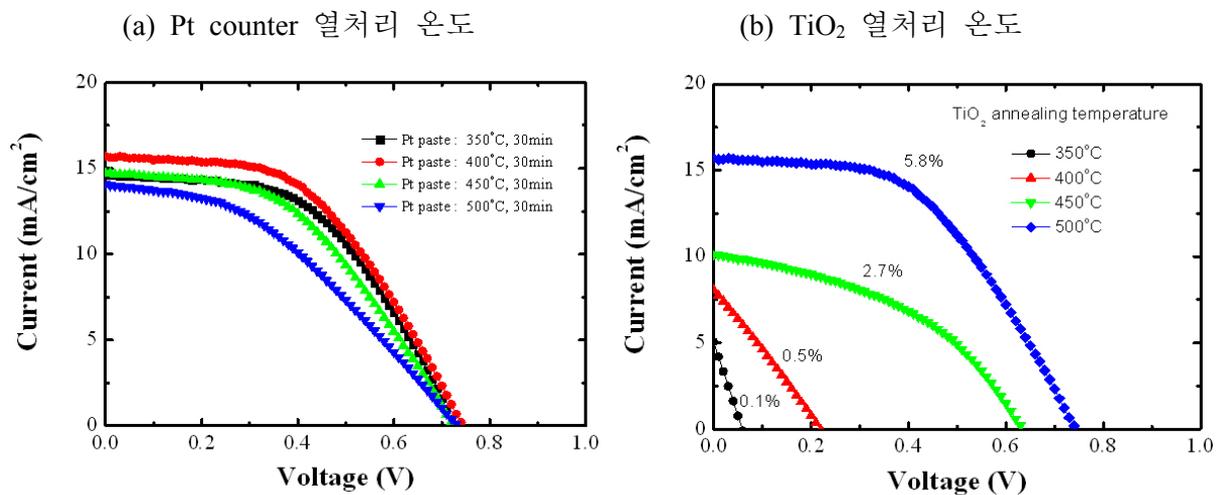
Table 2는 최적 TiO<sub>2</sub> 열처리 온도를 확인하기 위한 실험조건 표이다. TiO<sub>2</sub> 열처리 조건은 350°C 2hr, 400°C 2hr, 450°C 2hr, 500°C 30min으로 하여 각각 열처리를 진행하였다. Pt counter electrode는 Pt paste를 사용하여 형성하였으며, 400°C에서 30min 열처리하였다. (선행실험의 최적조건임) Table 2에서와 같이 효율, FF,  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $V_m$  모두 500°C에서 가장 높았고, 다음으로 450°C, 400°C, 350°C 순으로 나타났다. 이것은 TiO<sub>2</sub> paste의 경우에도 바인더 및 용매성분이 제거되어야 하는데, 500°C 미만의 열처리조건에서는 효과적으로 제거되지 않아, TiO<sub>2</sub>에 염료흡착을 방해하거나, 생성되어진 전자의 전달을 방해하는 것으로 이해 될 수 있다. 500°C 초과 열처리 온도에서는 FTO 유리기판의 저항이 증가하거나, 루타일 TiO<sub>2</sub> phase의 생성과 같은 문제가 발생할 수 있으므로, 최적 TiO<sub>2</sub> 열처리 온도는 500°C인 것으로 생각되었다.

Figure 2(b)는 TiO<sub>2</sub> 열처리 온도에 따른 J-V curves를 나타내고 있다. 500°C에서 열처리한 TiO<sub>2</sub>가 가장 높은 효율을 보이며 가장 좋은 성능을 나타냄을 알 수 있다. 450°C로 열처리온도가 감소하면 효율은 2.7%로 감소하며, 400°C에서는 0.5%, 350°C에서는 0.1%로 급격하게 감소하였다.

Table 2. TiO<sub>2</sub>의 열처리 온도별 DSSC의 효율

No.	Semiconductor	Annealing	Pt counter Annealing	V <sub>m</sub> (V)	J <sub>m</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Efficiency (%)
1	TiO <sub>2</sub>	350C, 2hr	400C 30min	0.03	2.5	0.05	5.1	0.29	0.1
2		400C, 2hr		0.11	4.3	0.21	8.1	0.28	0.5
3		450C, 2hr		0.41	0.7	0.63	10.1	0.43	2.7
4		500C, 30min		0.45	12.8	0.75	15.6	0.50	5.8

Fig. 2. 열처리 온도에 따른 J-V curves.



## 결론

본 연구에서는 양극 TiO<sub>2</sub>를 형성하는데 필요한 열처리조건 및 음극 Pt 층을 형성하는데 필요한 열처리 조건을 확립하는 연구를 진행하였다. 음극 Pt 층의 경우, 400°C 이상의 온도에서 Pt paste의 바인더 및 용매성분이 제거 되고, Pt가 환원되는 것으로 관찰되었고, 450°C 이상의 온도에서는 바인더 및 용매 성분은 제거 되었으나 효율이 감소하였다. 따라서 최적의 Pt 환원 열처리 조건은 400°C인 것으로 생각된다. TiO<sub>2</sub> 산화물반도체의 경우 바인더 및 용매를 제거하고 최적 효율을 나타내는 TiO<sub>2</sub> 열처리 온도는 500°C인 것으로 관찰되었다.

## 참고문헌

1. C. Huang, Y. Hsua, J. Chena, V. Suryanarayana, K. Leeb, K. Ho, "The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO<sub>2</sub> film on the performance of a dye-sensitized solar cell", *Sol Energ Mat Sol C* **90**, 2391-2397 (2006)
2. A. Hauch, A. Georg, "Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells", *Electrochim Acta* **46**, 3457-3466 (2001)
3. S. Lu, R. Koeppe, S. Gunes, N. S. Sariciftci, "Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with cyanoacrylate as electrolyte matrix", *Sol Energ Mat Sol C* **91**, 1081-1086 (2007)