



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

工學碩士學位論文

광전극 두께와 PEG 첨가에 따른
DSSC의 효율 특성



2015 年 2 月

釜慶大學校 大學院

電氣工學科

張紫恒

工學碩士學位論文

광전극 두께와 PEG 첨가에 따른
DSSC의 효율 특성

指導教授 裴鍾一

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



2015年 2月

釜慶大學校 大學院

電氣工學科

張紫恒

張紫恒의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2015年 2月



主 審 工學博士 權 聖 烈 印

委 員 工學博士 朴 昶 炫 印

委 員 工學博士 裴 鍾 一 印

목 차

목 차	i
그림 목차	iii
표 목차	v
Abstract	vi
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	3
1. 태양전지의 개요 및 종류	3
가. 태양전지의 개요	3
나. 태양전지의 종류	4
2. 태양전지의 특성평가	7
가. 광전효과	7
나. I-V curve	9
다. Air mass	12
3. 염료감응형 태양전지	14
가. DSSC 개요	14
나. DSSC의 구조	15
다. DSSC의 구성	16
라. DSSC의 동작원리	19
III. DSSC 제작	21
TiO ₂ paste 제조	21

2. DSSC 제작공정	23
가. 광전극 제작	23
나. 상대전극 제작	23
다. 두 기관 결합	24
3. 광전극 두께에 따른 DSSC 제작	25
4. PEG 첨가에 따른 DSSC 제작	26
5. DSSC 특성 평가	27
IV. 결과 및 고찰	30
1. 광전극의 두께에 따른 DSSC 측정결과	30
2. PEG 분자량과 첨가량에 따른 DSSC의 측정결과	34
3. PEG 분자량에 따른 DSSC의 효율비교와 표면측정 결과	40
V. 결 론	45
참고문헌	47

그림 목차

그림 2.1 태양전지 분류	5
그림 2.2 태양전지의 Current - Voltage 특성 곡	9
그림 2.3 태양광 입사 각도에 따른 AM(air mass)의 값	12
그림 2.4 DSSC 구조	15
그림 2.5 DSSC 동작원리	19
그림 3.1 염료감응형 태양전지용 TiO ₂ paste 제작 과정	22
그림 3.2 DSSC 제작공정	24
그림 3.3 제작된 DSSC Unit cell	25
그림 3.4 Scanning Electron Microscope	28
그림 3.5 광학 현미경	28
그림 3.6 Solar test system	29
그림 4.1 Tape casting layer에 따른 광전극의 두께	31
그림 4.2 광전극 두께에 따른 DSSC의 I-V curve	33
그림 4.3 PEG 1000 첨가량에 따른 DSSC의 I-V curve	35
그림 4.4 PEG 2000 첨가량에 따른 DSSC의 I-V curve	36
그림 4.5 PEG 4000 첨가량에 따른 DSSC의 I-V curve	37
그림 4.6 PEG 6000 첨가량에 따른 DSSC의 I-V curve	38
그림 4.7 PEG 20000 첨가량에 따른 DSSC의 I-V curve	39
그림 4.8 첨가량 5% 시 PEG 분자량에 따른 DSSC의 효율 비교	40
그림 4.9 첨가량 5% 시 PEG 분자량에 따른 DSSC의 I-V curve	41
그림 4.10 PEG 첨가된 광전극 표면	43

표 목차

표 3.1 태양전지용 염료 감응형 TiO ₂ paste 제조 재료	21
표 4.1 광전극 두께에 따른 DSSC의 효율 및 전기적 특성	33
표 4.2 PEG 1000 첨가량에 따른 DSSC의 효율 및 전기적 특성	35
표 4.3 PEG 2000 첨가량에 따른 DSSC의 효율 및 전기적 특성	36
표 4.4 PEG 4000 첨가량에 따른 DSSC의 효율 및 전기적 특성	37
표 4.5 PEG 6000 첨가량에 따른 DSSC의 효율 및 전기적 특성	38
표 4.6 PEG 20000 첨가량에 따른 DSSC의 효율 및 전기적 특성	39
표 4.7 첨가량 5% 시 PEG 분자량에 따른 DSSC의 효율 및 전기적 특성	41

DSSCs Efficiencies of Photo Electrode Thickness and PEG Additive In TiO₂ Paste

Ziheng Zhang

Department of Electrical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Photo electrode is an important component of DSSC, so this paper did some research on it. The electrical characteristics and efficiencies of DSSCs with fabrication with different TiO₂ photo electrodes thickness, and through the method of additive into TiO₂ paste, the electrical characteristics and efficiencies of DSSCs with photo electrode surface area were studied. 26 μm thickness TiO₂ photo electrode by produced TiO₂ paste shows a 5.081% efficiency. The highest short circuit current density was a 10.476 mA/cm². The structure of porous TiO₂ film can be controlled through changing the PEG additive amount in TiO₂ paste and the molecular weight of PEG. When the additive amount of PEG 20000 in TiO₂ paste reaches 5%, the peak efficiency of 26 μm thickness TiO₂ photo electrode was 5.387% and its highest current density were 11.084 mA/cm².

I. 서론

무공한 에너지원인 태양광을 활용하기 위한 연구 중 반도체 박막의 표면에서 광 전기화학반응을 일으킴으로써 광전류를 얻을 수 있는 태양전지의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 현재까지 개발된 여러 종류의 태양전지 중 결정질 실리콘을 이용한 태양전지와 박막형 태양전지, 초고효율 태양전지 및 유기물 태양전지 그리고 본 논문에서 이야기할 염료감응형 태양전지(Dye Sensitized Solar Cell, 이하 DSSC)가 있다. DSSC는 Si계 태양전지와 비교하여 약한 광과 산란광에서도 상대적으로 높은 효율을 보이며, 저렴한 제조비용과 친환경적이라는 장점을 가지고 있다 [1]. 또한 DSSC는 고효율 태양전지보다 범용적인 목적에 부합하기 위한 태양전지의 저가화는 비록 효율이 낮더라도 전기의 제조 단가를 낮춰 초기 설치투자비 부담을 줄이는 방향으로 연구되고 있다.

1991년 스위스 로잔공대의 미카엘 그라첼 연구팀이 나노기술을 사용하여 DSSC에 대한 발표를 하였다 [2-4]. 발표 이후 지금까지 DSSC에 대해 많이 연구들이 진행되어왔다.

DSSC는 태양으로부터 입사되는 에너지의 약 44%에 해당하는 가시광을 효과적으로 이용하기 위해 가시광의 선택적 광 흡수대를 가지는 염료분자를 이용하고 있다. 또한 태양에너지를 흡수하는 염료분자와 여기전자를 통한 전하의 이동을 담당하는 넓은 에너지 밴드 갭(band gap) 반도체의 역할이 분리되어 있다, 그리고 염료분자에서 생성된 정공은 산화-환원 프로세스를 이용한 전해질에 의해 환원되는 비교적 간단한 소자 구조를 가지며 제작 방법 또한 간단하다는 장점을 가지고 있다. 이러한 DSSC의 구동 방

식은 광합성의 원리를 적용하고 있으며, 소재 또한 친환경 재료다.

DSSC는 반도체 산화물에 염료(dye)를 흡착한 광전극(photo electrode), 상대전극(counter electrode), 그리고 전해질(electrolyte)로 구성된다 [5]. DSSC의 광전극은 광전변환에서 중요한 역할을 수행하며, 사용되는 재료로는 TiO_2 , ZnO , SnO_2 와 같은 넓은 에너지 밴드 갭(band gap)을 가지는 n형 전이금속 산화물이 사용된다. 광전극의 재료로써 TiO_2 가 현재 가장 많이 사용되고 있다 [6, 7]. 이는 TiO_2 가 염료 흡착을 극대화 할 수 있는 높은 내부 표면적과 비용이 싸고 비교적 쉽게 제작할 수 있으며 화학적으로 매우 안정하다는 장점을 가지고 있다는 점에 있다 [8]. 이러한 반도체 산화물의 입자 크기, 형상, 결정성, 표면 상태, 분산성 등이 DSSC의 효율에 큰 영향을 미친다 [9-14]. 또한, paste 제조 시 첨가물에 따라 형성된 TiO_2 층의 표면과 형태가 다르게 나타나며 그에 따른 결과에도 다른 영향을 미친다 [15, 16]. 그러므로 TiO_2 층의 두께 및 형성은 염료와 함께 DSSC의 효율을 결정짓는 요소 중에 하나이다 [17-19]. 이러한 TiO_2 층을 형성하는 방법은 닥터 블레이드(doctor blade), 스펀코팅(spin coating) 그리고 스크린 프린팅(screen printing) 등이 있다 [20-22].

본 연구에서는 TiO_2 nano powder(<25nm particle size)를 이용하여 TiO_2 paste를 제조하였다. 테이프 캐스팅(tape casting) 두께를 변화시켜 TiO_2 paste를 닥터 블레이드 방법으로 제작된 DSSC를 제작 후 전기적 특성 및 효율을 측정 비교하였다. 그리고 제조된 TiO_2 paste에 poly ethylene glycol(PEG)를 첨가한 방법을 통해 광전극의 표면에 기공을 생기시켜 일반적인 제작과 비교하였다. 또한 기공을 제어할 위하여 다양한 PEG를 첨가하였다. 이후 PEG의 분자량과 첨가량에 따라 각각 제작된 광전극을 이용하여 DSSC를 제작 후 전기적 특성 및 효율을 측정 비교하였다.

Ⅱ. 이론적 배경

1. 태양전지의 개요 및 종류

가. 태양전지의 개요

태양전지(Solar Cell)는 광기전력 효과(Photovoltaic Effect)를 이용하여 태양으로부터 오는 빛 에너지를 직접 전기 에너지로 변환한 목적으로 제작된 광전기 변환소자이다. 1839년 프랑스의 과학자 에드몽 베크렐이 광기전력 현상을 발견하면서 태양전지에 대한 기초가 마련됐다. 이후 1940~50년대 초에 단결성 실리콘을 성장시키는 초콜라스크기법이 개발되면서 이에 대한 연구는 활기를 띠기 시작했고, 1954년 미국의 벨연구소가 태양으로부터 오는 빛에너지를 전기로 바꾸는 변환장치인 태양전지를 발명하면서 태양전지 연구 개발의 서막이 시작되었다 [23]. 그러나 4년 후인 1958년, 미국의 벵가드 위성에 실리콘 태양전지가 최초로 장착되면서 항공우주 및 위성통신의 발달과 함께 실용화가 이루어졌다. 이후 실리콘 태양전지 제조공정에서의 태형의 고가 장비와 원료가격 한계의 이유로 저가로 제조할 수 있는 태양전지에 대한 관심이 급증하여, 각종 유기, 무기 태양전지의 개발이 이루어졌다.

태양전지는 전기적 성질이 다른 n(negative)형의 반도체와 p(positive)형의 반도체를 접합시킨 구조를 하고 있으며 2개의 반도체 경계부분은 pn접합(pn-junction)이다. 그 기본구조는 다이오드와 동일하다.

이러한 태양전지에 태양빛이 닿으면 태양빛은 태양전지 속으로 흡수되며,

p형 반도체의 전도체 전자는 입사된 광 에너지에 의해 가전대로 여기 된다. 이렇게 여기 된 p형 반도체 내부에 한 개의 전자-정공 쌍을 생성하게 된다. 여기서 발생된 전자-정공 쌍 중 전자는 p-n 접합 사이에 존재하는 전기장에 의해 n형 반도체로 넘어가게 되어 외부에 전류를 공급하게 된다. 여기서 전기장은 p형 반도체와 n형 반도체를 서로 결합시켜 접합을 만들면 n형 반도체에 존재하는 과잉전자는 p형 반도체로, p형 반도체에 존재하는 과잉정공은 n형 반도체로 확산하게 되며, 확산된 전자-정공의 빈자리는 양이온-음이온을 각각 띄게 된다. 태양전지에서 전기장은 태양광에 의해서 발생된 전자 혹은 정공을 다른 쪽으로 이동시켜 전류를 생성시키는 역할을 한다.

나. 태양전지의 종류

태양전지는 소재, 구조 및 이용분야에 따라 분류할 수 있으며, 소재의 경우 실리콘, 화합물 반도체와 같은 무기 태양전지와 DSSC를 포함하여 유기 물질을 사용한 유기 태양전지로 나눌 수 있다. 이용목적에 따라서는 지상용 또는 위성용 태양전지로 구분하며, 구조에 따라서는 반도체 pn 접합형과 반도체/액정 광전기 화학형 태양전지(PEC)로 나눌 수 있다. 소재에 따라 태양전지를 분류하면 그림 2.1과 같다.



그림 2.1 태양전지 분류

(1) 무기 태양전지(Inorganic solar cells)

태양전지 특성상 무기소재는 반도체의 특성을 가져야 하고, 보통의 p-n 접합 무기 태양전지는 p형 반도체 와 n형 반도체를 접하여 제조된 것이다. 각각의 n형과 p형 반도체는 전자(electron)와 정공(hole) 전달체 역할을 한다. 태양전지를 구성하는 반도체의 밴드 갭 에너지보다 큰 에너지를 갖는 태양광이 태양전지에 입사되면 태양전지가 광자(Photon)를 흡수하여 전자-정공 쌍을 형성하여 내부 전기장에 의해 접합부를 거쳐 n형 반도체 전극으로 전자가 이동하여 단락회로 상에서 전류를 발생하게 된다. 이때 개방전압은 두 반도체의 밴드 갭 에너지 차에 의해 결정된다 [24, 25].

(2) 유기 태양전지(Organic solar cells)

유기 태양전지는 유기분자형 태양전지와 DSSC로 나누어지며, 1990년대 중반부터 주로 연구되기 시작하였다. 유기 화합물 태양전지는 전자주개

(electron doner) 특성과 전자받개(electron acceptor) 특성을 가지는 유기물로 구성되어 있으며, 빛을 흡수하면 전자와 정공이 형성되는데 이것을 여기자(exciton)라 한다. 빛의 흡수로 생성된 여기자는 D-A 계면으로 이동하여 전하가 분리되고, 전자는 억셉터로, 정공은 도너로 이동하여 광전류가 발생하게 된다. 이때 여기자가 이동할 수 있는 거리는 10 nm로 매우 짧기 때문에 광활성 유기분자 물질을 매우 얇게 쌓게 된다. 이로 인해 플라스틱 기판 등에 이용하여 유연한 태양전지 제조에 적합하다.



2. 태양전지의 특성평가

가. 광전효과

광전효과(Photoelectric effect)는 보통 금속 표면에 빛을 쬐었을 때 금속 표면에서 전자가 튀어나오는 현상을 말한다. 넓은 의미로는 복사 에너지가 가시광선·자외선·X선· α 선 영역이고 물질이 고체·액체·기체이며, 방출된 입자가 전자나 이온(대전된 원자 혹은 분자)인 경우도 포함된다.

빛을 금속의 표면에 쬐었을 때 빛의 흡수가 일어나 자유롭게 움직이는 전자, 즉 광전자를 방출하는 현상을 말한다. 전자를 해방하는데 필요한 최소의 에너지를 W , 빛의 진동수를 ν , 플랑크 정수를 h 로 하면 $h\nu - W$ 가 광전자의 운동에너지로, $h\nu_0 = W$ 로 정해지는 한계진동수 ν_0 이상의 빛의 흡수에 의한 광전효과가 일어난다. ν_0 는 물질에 따라 다르며, $h\nu_0 = W$ 를 물질의 일함수라 한다. 광전효과는 흡수체 및 방출되는 전자의 상태에 따라 다음 네 가지로 분류된다.

금속 밖으로 나간 전자가 가진 에너지는 광자가 가진 에너지에서 일함수를 뺀 값이 되면 아래의 식과 같이 나타난다.

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - w$$

광자의 에너지가 일함수보다 클 때, 즉 빛의 진동수 ν 가 일정 값 이상일 때 광전효과가 일어나게 된다. 이는 빛의 에너지가 노플수록 금속 밖으로 나오는 전자의 에너지는 높아지며, 따라서 튀어나오는 전자의 개수는 전자와 충돌하는 광자의 개수, 즉 빛의 세기와 비례한다.

흡수체 및 방출된 전자 상태에 의해서 광전효과를 분류하면, (1)광이온화, X선· α 선 등을 기체에 조사하면 기체의 분자·원자가 전자를 방출하여 양이온이 되는 현상, (2)외부광전효과, 고체 표면에 적외선 부근에서 자외선 부근까지의 빛을 조사했을 때 외부에 자유전자를 방출하는 현상, (3) 내부광전효과, 절연체·반도체에 빛을 조사하면 충만띠 또는 불순물준위에 있는 전자가 광 에너지를 흡수하여 전도대에 올라가 자유로이 움직일 수 있는 전자 또는 양공이 생겨 전도도가 증가하는 현상, (4) 광기전력효과, 어떤 종류의 반도체에 빛을 조사하면, 조사된 부분과 조사되지 않은 부분 사이에 전위차를 낳는 현상으로 나눌 수 있다.

태양전지에서 이용되는 광전효과는 광기전력효과로 광 에너지에 의해 반도체 내에 만들어진 전자와 정공이 접촉전위차로 인해 분리되어 양쪽 물질에 서로 다른 종류의 전기가 나타나는 광기전력이 발생하며, 이때 생성된 전류인 광전류가 이용된다.

나. I-V curve

반도체 전극은 다른 파장의 광전변환 능력이 광전류 작용 스펙트럼으로 나타나며, 염료감응형 태양전지를 Solar test system로 측정하여 나타나는 일반적인 I-V curve를 그림 2.2에 나타내었다.

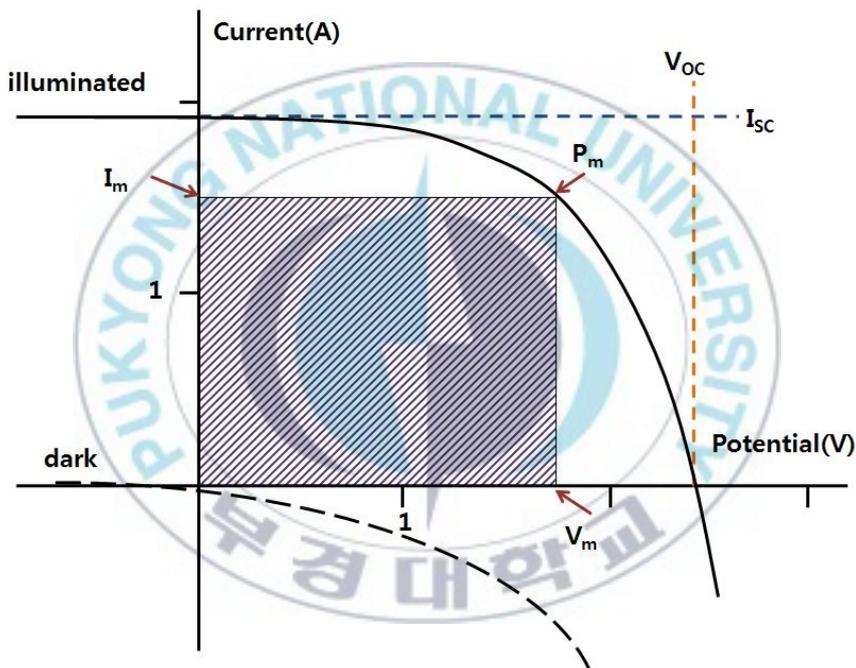


그림 2.2 태양전지의 Current - Voltage 특성 곡

(1) 최대 전력(Maximum power, P_{max})

그림 2.2 중 나타나 있는 부분 중 최적 동작점이란 최대출력이 얻어지는 동작점을 말한다. 그 때 최대출력 P_{max} 은 최적 동작전압 V_m 과 최대 동작전류 I_m 의 곱으로 정의되며, 태양전지의 최대 출력 전압인 V_m 과 최대 출력 전류 I_m 은 측정된 전류-전압 특성 곡선에서 최대전력(P_{max})을 가질

때의 전압과 전류를 의미한다.

$$P_{\max} = V_m \times I_m$$

(2) 단락 전류 (Short circuit current, I_{sc})

I_{sc} 는 광전압이 생성되지 않았을 때, 즉 전압이 0일 때, 전지에서 얻을 수 있는 최대 전류밀도이며 전자-정공 쌍으로 전환되는 광양자수의 총 합과 같다.

(3) 개방전압 (Open circuit potential, V_{oc})

V_{oc} 는 전류가 0일 때 태양전지 양단에서 생성되는 전압이다. 즉 무대한의 임피던스가 걸린 상태에서 빛을 받았을 때 태양전지의 양단에 형성되는 전위차이다.

(4) 충전계수 (Fill factor, FF)

충전계수는 태양전지의 실제 성능을 나타내는 중요한 파라미터로 태양전지로부터 얻을 수 있는 개방전압과 단락전류의 곱에 대한 최대 출력 P_{\max} 의 비로 정의된다. 이러한 충전계수를 나타내는 식은 다음과 같다.

$$\text{Fill Factor} = \frac{P_m}{P_T} = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

따라서 곡선인자는 빛이 가해진 상태에서 그림 2.2의 전류-전압 곡선의 모양이 사각형에 얼마나 가까운가를 나타내는 지표로 전지의 성능을 나타내는 주요한 척도이다.

(5) 광전변환효율 (η)

태양전지의 효율 η 는 태양전지에 조사된 태양 에너지에 대한 출력 에너지의 비로 정의되며, 즉 빛에너지가 전기 에너지로 변환되는 태양전지의 효율은 AM 1.5 조건 100 mW/cm^2 에서 입사광 에너지(P_{IN})와 전지에 생산된 최대 전력의 비율로 다음과 같이 정의 된다.

$$Efficiency = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times F.F}{Input\ power} \quad (2)$$

P_{OUT} 은 최대전력 점에서 소자가 나타내는 최대파워를 나타내며, P_{IN} 은 소자에 조사하는 빛의 면적당 파워이다.



다. Air mass

태양전지는 solar simulator를 이용하여 성능을 평가한다. 측정조건은 일반적으로 상온, AM(Air mass) 1.5(100 mW/cm^2)의 광원의 조건에서 평가가 이루어지도록 한다.

측정조건에서 AM(air mass)은 태양이 떠있는 위치에 따른 스펙트럼을 알려준다. 태양에너지가 지구표면에 도달할 때 대기권에 의해 흡수, 반사 및 굴절 과정을 거쳐 세기가 감소되는데, 이와 같이 감소되는 정도를 AM로 정의한다. 그리고 숫자가 커질수록 각도가 커지며 지나는 공기양도 많아진다. AM 0 이라는 것은 공기를 하나도 지나지 않는 태양빛, 바로 대기권 밖에서의 기준을 말하며, AM 1은 지나는 공기양이 가장 적은 경로를 말한다. 태양이 정점(Zenith)으로부터 지평(또는 수평)선으로 기울어지는 각을 θ 로 주어질 때 $AM=(1/\cos\theta)$ 로 정의된다. 따라서 $\theta=0^\circ$ 일 때 AM 1이 되며, AM 1.5는 $\theta=48.2^\circ$ 일 때 그리고 AM 2는 $\theta=60.1^\circ$ 조건에 해당된다.

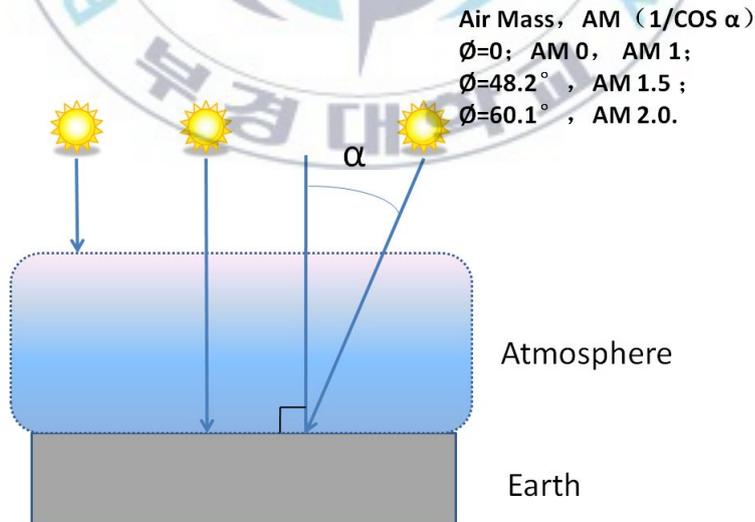


그림 2.3 태양광 입사 각도에 따른 AM(air mass)의 값

그림 2.3의 여러 AM 값들 중 현재 전 세계적으로 통용되는 값은 AM 1.5 이다. 그림 2.3 에서 알 수 있듯이 수직 기준으로 48.2° 를 이루고 있을 때의 값이다. 태양 자체에서 발산되는 파장대가 훨씬 넓지만, 지구 대기를 통과면서 UV영역을 비롯해 많은 부분이 차단된다. 실제 지표면에 도달하는 파장 영역은 2760~4960 nm 이며, 각각의 파장별 에너지를 다 합치게 되면 AM 1.5의 경우 1001 W/m^2 가 나오게 된다. 또한 DSSC의 전기적 특성 및 효율 측정 시 Air mass 1.5를 기준으로 제작된 solar aimulator를 이용하여 측정한다.



3. 염료감응형 태양전지

가. DSSC 개요

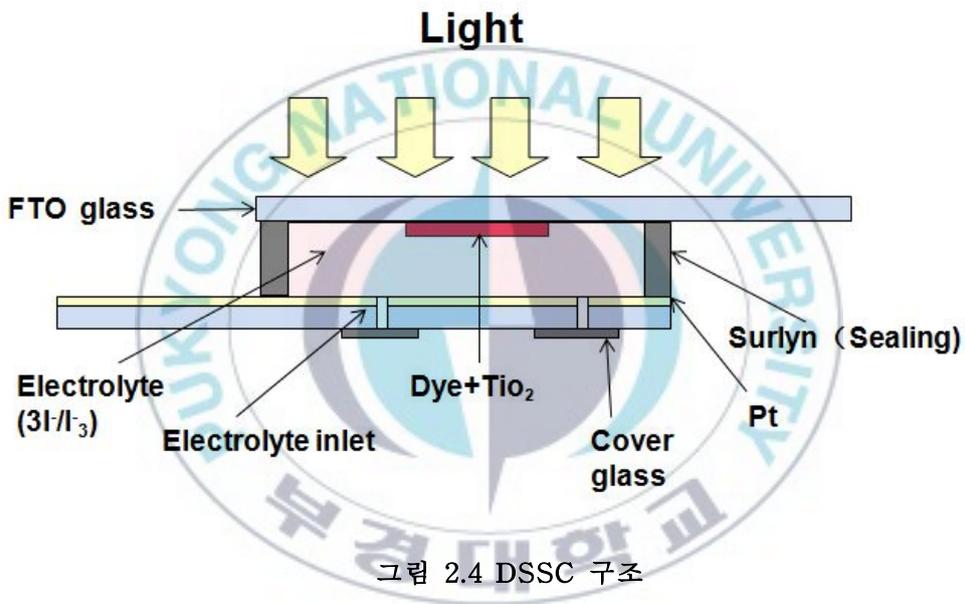
DSSC는 TiO_2 를 주성분으로 하는 반도체 나노입자, 태양광 흡수용 염료분자, 전해질, 투명전극 등으로 구성되어 있는, 식물을 모방하여 광합성원리를 응용한 전지이다. 이 전지가 기존의 태양전지와 다른 근본적인 차이점은 기존의 태양전지에서 태양에너지의 흡수과정과 EHP가 분리되어 전기의 흐름을 만드는 과정이 반도체 내에서 동시에 일어나는 것에 비해 태양에너지의 흡수과정과 전하이동과정이 분리되어 태양에너지 흡수는 염료가 담당하고 전하의 이동은 전자의 형태로 반도체에서 담당한다는 것이다.

1887년 6월 비엔나대학의 모세르 박사는 의해 염료용액 속에 브롬화은 요오드화은을 침전시키는 실험을 통한 보고서에서 염료에 의해 광전현상이 발생하는 것을 최초로 발표하였다. DSSC의 원리인 광전극의 감응화는 전색체 필름과 비슷한 원리를 사용하여 1960년대에 연구되기 시작하였다. 1980년대에 염료를 반도체의 표면에 화학적으로 흡착시키면 광전변환에 있어서 효과적이라는 연구결과가 도출되었다.

DSSC의 급성장은 1976년 Tshubomura 연구팀이 Nature지에 기고한 '높은 기공도를 지닌 다결정 ZnO 분말'을 사용한 연구에 의한 이루어졌다. 이러한 방법으로 전극의 표면적을 크게 증가시킬 수 있었고, 이에 따라 효율은 1.5 %까지 증가 하였다. 이들은 또한 I^-/I_3^- 산화·환원 전달 시스템이 효율을 높이는데 크게 유리하다는 것을 발견하였다. 90년대 미카엘 그라첼 연구팀에 의해 처음 소재 되었고, 본격적인 연구는 2000년 이후 일본을 중심으로 많은 연구가 진행되었다.

나. DSSC의 구조

그림 2.4에 전형적인 DSSC의 구조를 나타내었다. 투명기판 위에는 투명 전극이 코팅되어 있으며, 나노입자로 구성된 다공질 TiO_2 와 TiO_2 입자의 표면에 단분자층으로 흡착된 염료분자, 상대전극 및 두 전극 사이를 채우고 있는 전해질로 구성된다.



다. DSSC의 구성

(1) 투명전극

DSSC의 투명전극은 TCO(Transparent Conducting Oxide)가 coating된 glass로 이루어져 있다. TCO에 종류에는 ITO(Indium Tin Oxide, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$), FTO(Fluorine-doped Tin Oxide, $\text{SnO}_2\text{:F}$), AZO(Aluminium doped Zinc Oxide)등이 있다. DSSC에서 나노입자 산화물 전극을 투명 전도성 기판에 만들기 위해서는 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 의 열처리가 필요하다. 따라서 투명 전도성 기판의 온도 안정성을 고려할 필요가 있다. ITO의 경우 가장 우수한 전기 전도성을 가지고 있으나 300°C 의 온도에서 면저항이 3배정도 커진다 [26]. 저항의 증가는 태양전지의 효율을 감소시키는 요인이 된다. CVD(chemical vapor deposition) 공법으로 제조되는 FTO는 열적 안정성이 우수하고, 비교적 낮은 표면저항과 약 $2.2\sim 3.2\ \mu\text{m}$ 의 두께에 86% 이상의 높은 투과율을 가지고 있으며 또한 TiO_2 와의 친화력이 ITO보다 뛰어나 염료로부터 발생한 전자의 에너지 소실 또는 재결합을 감소할 수 있어 주로 사용되고 있다. ITO의 경우 온도안정성 등의 단점이 있지만 유연성 전지의 제작을 위해 사용되는 플라스틱 전도성 기판에 활용되고 있다.

(2) 광전극

DSSC에 사용되는 광전극 재료는 주로 나노결정의 반도체 산화물이 사용된다. 주로 염료를 흡착할 수 있는 전극 소재로 에너지 밴드 갭이 큰 반도체 나노 결정이 사용된다. 나노 크기의 물질을 사용하는 이유는 입자 크기 감소에 의한 비표면적 증가로 보다 많은 양의 염료분자를 흡착시킬 수 있기 때문이다. 입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면 표면상태 수가 증가하게 되어 재결합 자리 수 또한 증가하게 되는 단점도 가지고 있다. 따라서 입자크기(size), 형상

(morphology), 결정성(crystallinity)등이 양극 전극의 중요한 변수가 된다.

DSSC용 나노 반도체 산화물을 선택할 때 가장 먼저 고려해야 할 부분은 에너지 전도대(conduction band) 값이다. 반도체의 에너지 전도대 값은 염료의 전도대보다 낮아야 한다. 가장 많이 사용되고 있는 재료는 TiO_2 나노 입자이고, 이는 광학적으로 우수한 안정성을 나타내며 3.2eV의 큰 에너지 밴드 갭을 갖고 있으며, 염료의 전도대보다 약 0.2eV 낮은 에너지 전도대를 갖고 있다.

(3) 염료

DSSC용 염료는 크게 유기금속 염료(organometallic dye)와 유기 염료(organic dye)의 두 가지로 나뉘어진다. 염료감응 태양전지에서 염료가 갖추어야 할 조건은 가시광선 전 영역의 빛을 흡수할 수 있어야 하며, 나노 산화물 표면과 화학결합을 잘 하여야 하며, 열 및 광학적 안정성을 지니고 있어야 한다. 또한 염료의 LUMO level은 특히 전하분리 나노 산화물 소재의 전도대 에너지 보다 높게 설계해야 한다. 지금까지 알려진 염료 중에는 루테튬(Ru)계열의 유기 금속 화합물이 가장 좋은 것으로 알려져 있다. 루테튬 염료 중에는 N3, N719, N749 염료 등이 있고, 현재 가장 우수한 성능을 보이고 있어서 가장 흔하게 사용되고 있다. 또한 소수성 작용기를 도입하여 안정성을 향상 시킨 Z907 염료, 안정성과 빛의 파장 영역을 확장시킨 TG-6 염료 등이 있다. 또한 최근에는 루테튬 금속 자원의 한정과 분자설계의 한계점을 극복하기 위하여 루테튬 금속을 사용하지 않고 다양한 분자설계 및 합성이 용이하고, 비용이 좀 더 저렴한 특징을 가지는 유기 염료들도 연구, 개발되고 있지만, 아직 효율이 낮고 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 현재는 금속 이온을 함유하지 않은 순수 유기물 염료에 대한 합성과 연구가 많이 진행되고 있다.

(4) 전해질 및 홀 전도체

전해질의 구성 및 용매와의 배합은 DSSC 효율에 많은 영향을 미친다. 전해질의 환원제는 산화된 염료를 환원해야 하며 셀에 전체 전위보다 낮은 전위를 가져야 한다. 전해질은 액체전해질과 고체 전해질로 나뉘어진다. 전형적인 액체전해질로는 acetonitrile 기반의 LiI, I₂ 전해질이 있다. DSSC에 사용되는 전해질은 I⁻/I₃⁻ redox ion으로 구성되어 있으며 광 전극과 상대 전극 사이에서 전자를 전달하는 역할을 한다. 실제 구성은 LiI, NaI, KI 등이 I₂와 함께 acetonitrile 등과 nonprotonic solvent에 녹아있는 용액이다. 액체형의 경우 산화-환원 이온종이 매질 내에서 신속하게 움직여 염료의 재생을 원활하게 도와주기 때문에 높은 에너지변환 효율이 가능하지만, 전극간의 접합이 완벽하지 못할 경우 누액의 문제를 가지고 있다. 반면 고분자를 매질로 채택할 경우에는 누액의 염려는 없지만 산화-환원 종의 움직임이 둔화되어 에너지변환 효율에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 따라서 고분자 사용할 경우에는 산화-환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 전달될 수 있도록 설계하는 것이 필요하다.

라. DSSC의 동작원리

염료감응형 태양전지는 식물이 광합성 작용을 통해 받은 태양에너지를 전자의 흐름으로 만들어내어 산화환원작용의 에너지로 쓰는 것과 같은 원리로 제작되어진 태양전지이다. DSSC의 동작원리가 그림 2.5와 같이 나타난다.

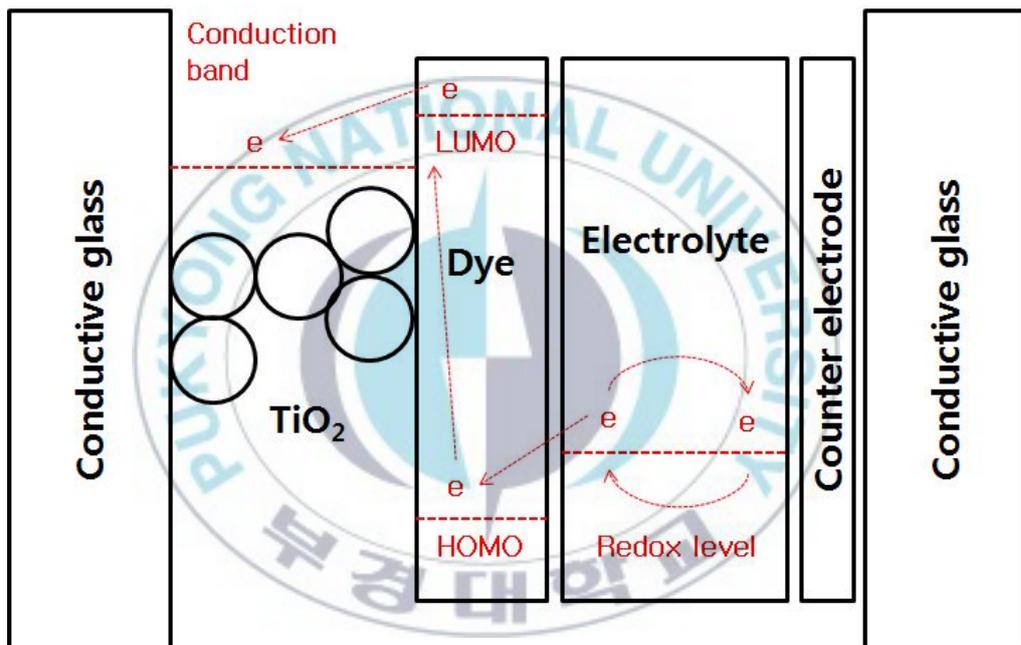
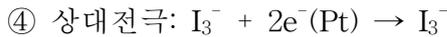
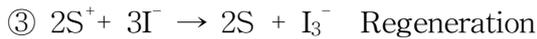


그림 2.5 DSSC 동작원리

DSSC가 작동하는과정을 요약하면 다음과 같다.

- ① 광전극: $S + h\nu \rightarrow S^*$ Absorption
- ② $S^* \rightarrow S^+ + e^-(TiO_2)$ Electron injection



DSSC는 전도성 투명전극이 수 μm 의 두께로 코팅된 유리 기판 위에 염료를 흡착한 TiO_2 가 도포된 광전극과 산화·환원 촉매 역할을 하는 백금(Pt)이 코팅된 상대전극이 약 30~60 μm 의 간격을 두고 접합되어 있고, 그 사이에 산화·환원용 전해질 용액이 채워져 있다. 식물의 광합성 원리를 이용하는 DSSC는 태양광이 염료에 조사되면 전자가 염료의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 레벨에서 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 레벨로 이동하게 되어 전자-정공 쌍(Electron Hole Pair, EHP)이 생성되고, 이 때 전자는 염료의 LUMO 에너지 레벨과 반도체 산화물 TiO_2 의 전위차로 인해서 TiO_2 전도대로 이동하게 된다. 또한, 전자는 TiO_2 와 투명전극의 계면을 통하여 부하에 전류를 공급하게 된다. 전해질에서 I^- 는 염료에 전자를 공급하여 I_3^- 가 되며 Pt 전극으로부터 전자를 받게 되어 I^- 로 돌아가며, 염료분자의 정공은 전해질에서 다시 전자를 받아 환원되어진다. 이러한 일련의 과정을 반복 하면서 염료감응 태양전지는 지속적으로 전기 에너지를 발생할 수 있게 된다 [27-29].

Ⅲ. DSSC 제작

1. TiO₂ paste 제조과정

DSSC의 광전극을 제작하기 위해 우선 TiO₂ paste를 제조하였다. TiO₂ paste 제조에는 25 nm 크기의 particle size를 가지는 TiO₂ nano powder(Sigma-Aldrich)와 아세트산(acetic acid, Samchun), 테르피네올 (terpineol, Sigma-Aldrich), 에틸 셀룰로즈(ethyl cellulose, Sigma-Aldrich)가 사용되었으며, 각각의 구성 성분과 기능은 표3.1에 표시하였다.

표 3.1 태양전지용 염료 감응형 TiO₂ paste 제조 재료

구성 성분	기능	제조사	규격
TiO ₂ nano powder	photocatalyst	SIGMA-ALDRICH	<25nm particle size, 99.70% trzce
acetic acid	dispersing agent	SAMCHUN	99.70%
terpineol	solvent/ rheological agent	SIGMA-ALDRICH	95.00%
ethyl cellulose	binder	SIGMA-ALDRICH	1.14 g/mL at 25°C(lit.)

TiO₂ paste 제조과정은 크게 TiO₂ powder를 분산하는 과정과 바인더와 솔벤트 등의 첨가물을 넣어 paste 상태로 만들어 주는 두 가지 과정으로 크게 나눌 수 있다.

TiO₂ powder를 분산시키기 위해 우선 1 g의 TiO₂ powder가 담긴 마노유발에 분산제인 아세트산과 D.I water를 각각 0.2 ml씩 넣어 5분 동안 섞는 과정을 다섯 차례 반복하였다. 그리고 0.2 ml의 에탄올을 마노유발에 넣고 3분 동안 섞는 과정을 한 시간 동안 열다섯 차례로 나누어 반복하였다.

앞에서 분산이 끝난 TiO₂ powder를 paste로 제조하기 위해서 3.6 ml의 테르피네올과 0.5 g의 에틸 셀룰로즈를 마노유발에 함께 넣었다. 마노유발 내의 테르피네올과 구성성분 간의 영킴을 방지하기 위해 에탄올을 0.05 ml씩 넣고 1시간 동안 섞어 paste를 완성하였다. 이 과정에서 TiO₂ paste 제조 과정 중 재료의 이동에 따른 손실을 최소화하기 위해 마노유발에서만 제조하였으며 일반적으로 paste 제조 시 사용되는 sonicate, three-roller mill과 분산과정을 배제하였다. 아래 그림3.1에 TiO₂ paste 제작과정을 표시하였다.

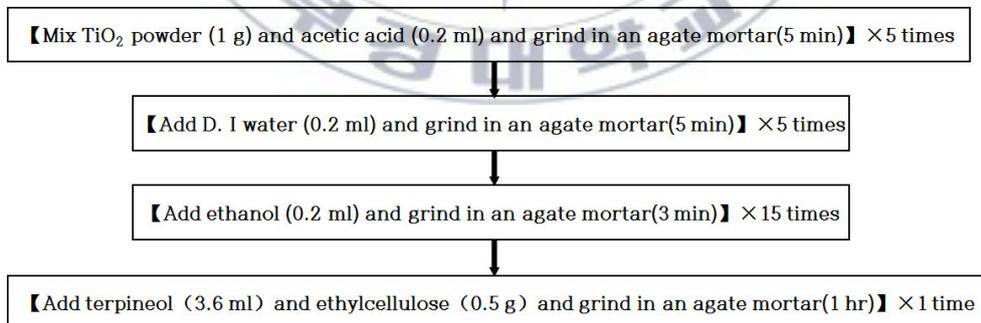


그림3.1 염료감응형 태양전지용 TiO₂ paste 제작 과정

2. DSSC 제작공정

가. 광전극 제작

광전극 제작에 사용된 기판은 FTO glass(TEC 8, thickness 2.2 mm, 20×20 mm, sheet resistance 8 Ω/□, Pilkington)이다. 광전극 제작 전 기판을 아세톤, 에탄올로 각각 5분 동안 초음파 세척하였다. 건조된 FTO glass 위에 테이프를 0.25 cm²의 활성영역을 제외한 부분에 테이프 캐스팅하였다. 이후 TiO₂ paste를 닥터 블레이드 방식으로 FTO glass에 도포하였다. 그리고 전기로에서 450°C의 온도로 30분 동안 소성하였다. 전기로 내에서 80°C까지 냉각된 FTO glass를 N719염료 (cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium) 0.5 mMol)에 24시간 함침 후 에탄올로 흡착된 여분의 염료를 제거하여 제작하였다.

나. 상대전극 제작

상대전극 제작 시 사용된 기판은 광전극 제작에서와 FTO glass를 사용하였다. FTO glass에 전해질 주입을 위한 주입구를 하였다. 광전극 제작에서와 같은 방식으로 세척된 FTO glass에 테이프 캐스팅하였다. 이후 닥터 블레이드 방식으로 Pt paste (Platisol T, Solaronix)를 도포하였다. 전기로에서 450°C의 온도로 10분 동안 소성한 후 기판을 전기로 내에서 상온까지 냉각시켜 Pt 상대전극을 제작하였다.

다. 두 기판 결합

제작된 광전극과 상대전극 두 기판의 결합을 위해 surlyn film(Meltonix, Solaronix)을 광전극 기판의 활성영역 가장 자리에 위치시켜 고정하였다. Surlyn film이 고정된 광전극 기판 위에 상대전극 기판의 전해질 주입구의 위치가 surlyn film의 내부를 벗어나지 않도록 상대전극 기판을 정렬하여 클램프로 고정하였다. 고정된 두 기판을 hot plate 온도 120°C에서 3분 동안 가열하여 surlyn film과 두 기판을 결합하였다. 결합된 두 기판은 상온까지 냉각 후 주입구를 통해 전해질(acetonitrile base electrolyte 0.1M LiI, 0.6M DMPII, 0.05M I₂, 0.5M TBP)을 주입하고 주입구를 밀봉하여 DSSC를 완성하였다. 그림 3.2에 DSSC의 제작과정을 간략히 나타내었다.

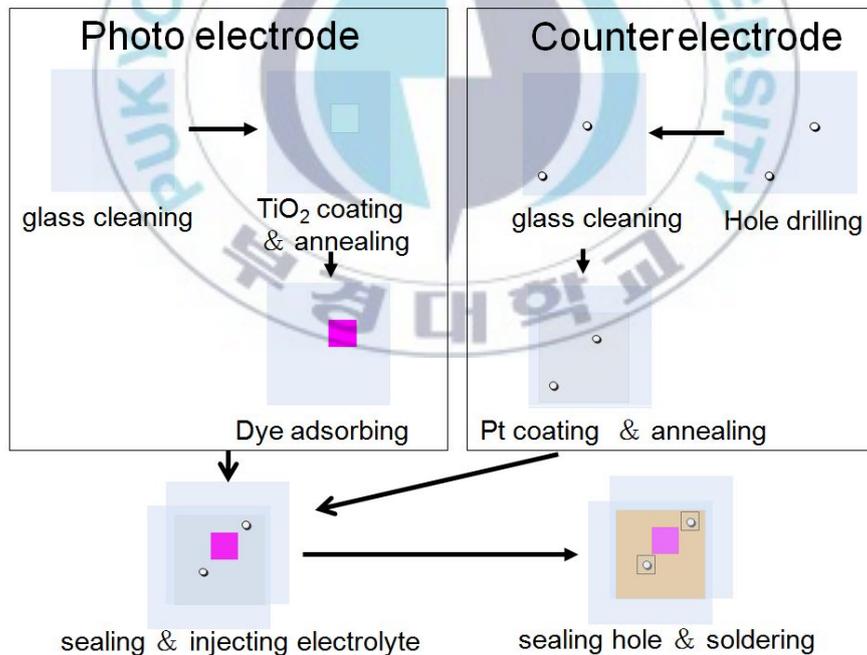


그림 3.2 DSSC 제작과정

3. 광전극 두께에 따른 DSSC 제작

TiO₂ 광전극 층의 두께에 따른 효율변화를 측정하기 위하여 0.25 cm²의 활성영역을 제외한 FTO glass 표면에 테이프 캐스팅하였다. 테이프 캐스팅 두께를 30 μm, 50 μm, 70 μm, 그리고 100 μm로 하여 3.1의 DSSC 제작 과정에서와 같이 TiO₂ paste를 도포 후 전기로에서 450°C의 온도로 30분 동안 소성하였다. 그리고 각각 두께가 다른 TiO₂ 층이 형성된 FTO glass를 염료에 함침하여 광전극 기판을 제작하였다.

상대전극 제작 및 셀의 조립은 3.2에서 제작 과정과 같이 나타내었다. 실제 제작된 DSSC의 사진은 그림 3.3에 나타내었다.

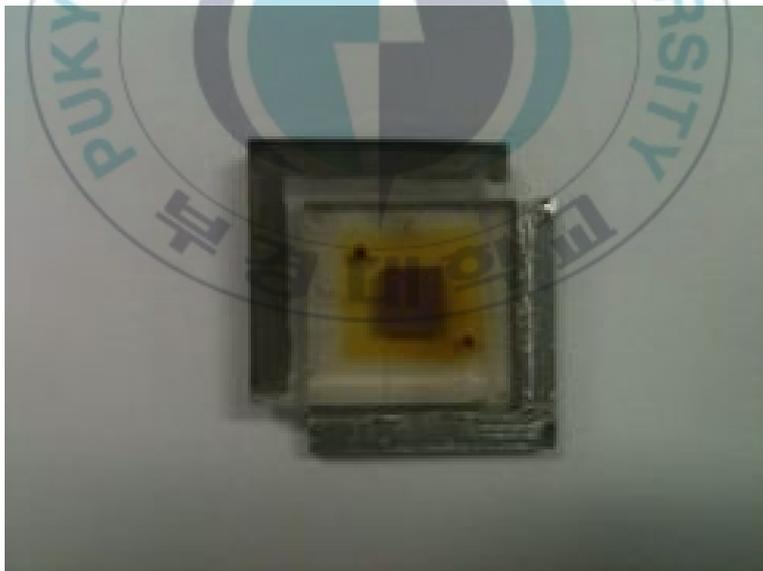


그림 3.3 제작된 DSSC Unit cell

4. PEG 첨가에 따른 DSSC 제작

광전극의 표면에 기공을 생기시키기 위해 제조된 TiO_2 paste에 PEG를 첨가하였다. 첨가된 PEG는 분자량에 따라 PEG 1000, PEG 2000, PEG 4000, PEG 6000, 그리고 PEG 20000을 사용하였다. TiO_2 paste에 PEG 첨가량은 TiO_2 paste 대비 각각 5%, 10%, 15%, 그리고 20%로 나누어 제조하였다. 첨가된 PEG를 충분히 분산시키기 위해 마노유발에 0.05 ml의 에탄올을 담아 10분 동안 교반하여 증발시켰다.

PEG를 첨가된 TiO_2 paste를 각각 이용하고 FTO glass 표면에 70 μm 테이프를 1 layer 테이프 캐스팅하여 0.25cm^2 TiO_2 광전극을 형성시킨다. 이후 3.2의 DSSC 제작 과정에서와 같이 TiO_2 paste를 도포 후 전기로에서 450°C의 온도로 30분 동안 소성하였다. 그리고 각각 표면에 생기시킨 기공이 다른 TiO_2 층이 형성된 FTO glass를 염료에 함침하여 광전극 기판을 제작하였다. 상대전극 제작 및 셀의 조합은 3.2에서 제작 과정과 같이 나타내었다.

5. 특성 평가

측정 과정은 크게 두 가지 방식으로 진행하였다. 첫 번째는 앞서 DSSC는 제작에서 각 인자의 변화에 따른 형태 및 특성을 측정하는 것이며, 두 번째는 셀의 효율특성 측정으로 진행하였다.

제조된 TiO_2 paste로 이용하여 광전극의 두께가 다른 DSSC의 제작 시 테이프의 두께와 layer를 달리하여 제작하였으며, 광전극의 두께의 측정은 SEM(TESCAN, Czech, Vega II LSU)을 이용하여 측정하였다. 또한 제조된 TiO_2 paste에 PEG를 첨가 시 광전극 표면 형상을 알아보기 위하여 광학 현미경(OLYMPUS-BX51M)을 이용하여 측정하였다. 사용된 장비는 각각 그림 3.4, 3.5에 나타난 것이다.

제작된 DSSC의 효율 및 전기적 특성을 측정하기 위하여 solar test system(TEC, PROVA-200-24 1kW)을 이용하여 측정하였다. Solar test system로 효율 측정 시 조건은 Air mass 1.5의 조건으로 100 mW/cm^2 의 광량을 셀에 조사하여 측정하였습니다. 측정결과 개방전압 V_{OC} , 단락전류 I_{SC} , 단락전류밀도 J_{SC} , 충전계수 F.F(fill factor), 최대전류 I_{max} , 최대전압 V_{max} , 최대출력 P_{max} , 효율 E.F(eficiency)을 표시하였으며, 그림 3.6는 측정에 사용된 장비를 나타낸 것이다.



그림 3.4 Scanning Electron Microscope(TESCAN, Vage II LSU)



그림 3.5 광학 현미경(OLYMPUS-BX51M)

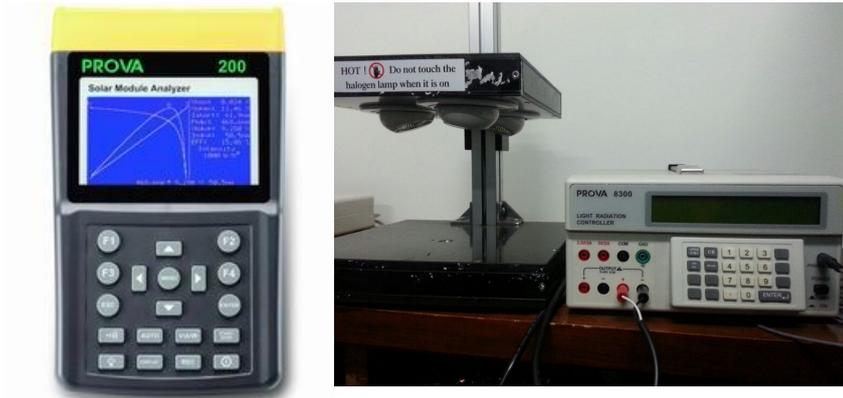


그림 3.6 Solar test system(TES, PROVA-200-24 1kW)



IV. 결과 및 고찰

1. 광전극의 두께에 따른 DSSC 측정결과

광전극은 염료를 흡착할 수 있는 전극 소재는 밴드 갭 에너지가 큰 반도체 나노결정 산화물을 주로 사용하며 산화물의 두께 및 표면 특성 변화는 광전류와 전압에 모두 영향을 미칠 수 있다. DSSC 광전극의 TiO_2 표면에 화학적으로 흡착된 염료 분자가 태양광을 받아 전자를 발생하였다. TiO_2 층의 두께 및 형성은 염료와 함께 DSSC의 효율을 결정짓는 요소 중에 하나이다.

테이프 캐스팅 두께를 $30\ \mu\text{m}$, $50\ \mu\text{m}$, $70\ \mu\text{m}$, 그리고 $100\ \mu\text{m}$ 로 하여 광전극 두께를 변화시켜 제작된 TiO_2 층의 측면을 SEM으로 측정하였다. 이 결과를 그림 4.1에 나타냈다. 측정 결과 $30\ \mu\text{m}$ 테이프로 1 layer 캐스팅한 그림 4.1의 (a)에서 측정된 TiO_2 층의 두께는 $12\ \mu\text{m}$ 이며, $50\ \mu\text{m}$ 테이프로 1, 2 layer 테이프 캐스팅한 그림 4.1의 (b), (d)의 TiO_2 층의 두께는 각각 $18\ \mu\text{m}$ 와 $40\ \mu\text{m}$, 그리고 $70\ \mu\text{m}$ 테이프로 1 layer 캐스팅한 그림 4.1의 (c)에서 측정된 TiO_2 층의 두께는 $26\ \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 측정결과 테이프 캐스팅의 두께가 증가함에 따라 TiO_2 층의 두께는 증가하였으나 비례하여 증가하지 않는 것으로 나타났다.

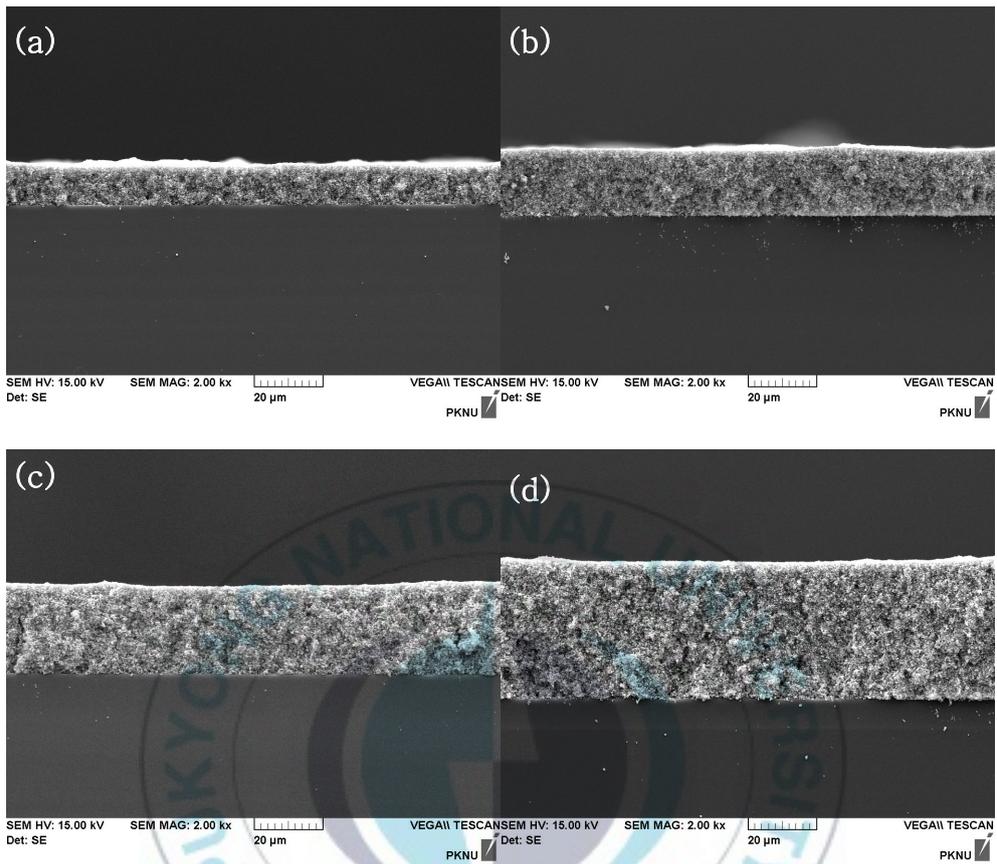


그림 4.1 Tape casting layer에 따른 광전극의 두께
 (a) 12 μm (b) 18 μm (c) 26 μm (d) 40 μm.

위 공정과 같이 광전극 두께를 달리하여 제작된 DSSC를 solar cell test system을 이용하여 측정하였다. 측정결과 I-V 곡선을 그림 4.2에 나타내었으며 전기적 특성 및 효율을 표 4.1에 나타내었다. 표 4.1에 나타난 바와 같이 광전극 두께를 12 μm 로 제작한 DSSC의 효율이 4.079%로 가장 낮게 나타났으며, 18 μm 에서는 4.808%, 26 μm 에서는 5.081%로 가장 높게 나타났고 40 μm 에서는 4.422% 측정되었다. 광전극의 두께가 12 μm 부터 26 μm 까지 증가에 따라 효율이 증가하는 원인은 빛을 흡수하는 역할을 하는 염료를 더 많이 흡착하게 되어 전자의 생성이 활발해지고 더 많은 광을 이용할 수 있기 때문이다 [30]. 이와 같이 광전극의 두께가 12 μm 부터 26 μm 까지 증가함에 따라 단락전류밀도와 개방전압의 증가하여 효율이 증가한 것으로 나타났다. 이를 충전계수(Fill Factor : FF) 계산식 식 (1)과 효율(Efficiency : EF) 계산식 식 (2)를 통해 다시 확인하였다. 광전극 두께가 40 μm 일 경우 개방전압이 0.734 V로 크게 감소한 이유는 TiO_2 두께가 증가함에 따른 표면준위 상승으로 재결합 증가로 인한 결과로 보인다 [31].

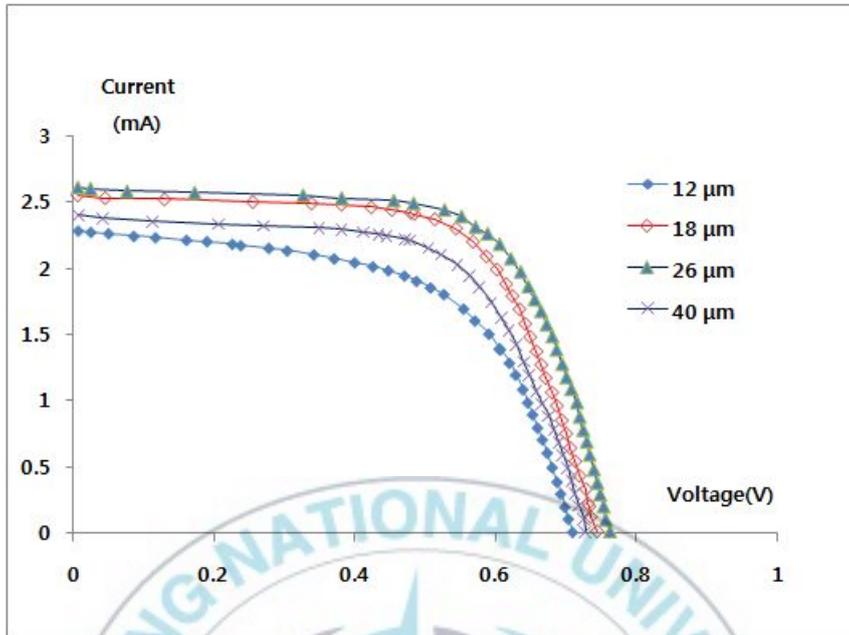


그림 4.2 광전극 두께에 따른 DSSC의 I-V curve

표 4.1 광전극 두께에 따른 DSSC의 효율 및 전기적 특성

thickness(μm)	12	18	26	40
Voc(V)	0.711	0.745	0.762	0.734
Isc(mA)	2.291	2.551	2.619	2.412
Jsc(mA/cm^2)	9.164	10.204	10.476	9.648
Pmax(mW)	1.019	1.202	1.270	1.105
Imax(mA)	1.990	2.343	2.348	2.114
Vmax(V)	0.512	0.513	0.541	0.523
Fill Factor(%)	62.612	63.244	63.651	62.451
Efficiency(%)	4.079	4.808	5.081	4.422

2. PEG 분자량과 첨가량에 따른 DSSC의 측정 결과

TiO₂ paste 제조 시 첨가된 PEG의 분자량과 첨가량에 따라 각각 제작된 DSSC를 solar cell test system으로 측정하였다.

PEG 1000의 첨가량에 따라 제작된 DSSC의 I-V 곡선을 그림 4.3에 나타내었으며 전기적 특성 및 효율 표 4.2에 나타내었다. PEG 2000의 측정 결과는 그림 4.4와 표 4.3에, PEG 4000의 측정 결과는 그림 4.5와 표 4.4에, PEG 6000의 측정 결과는 그림 4.6와 표 4.5에, PEG 20000의 측정 결과는 그림 4.7와 표 4.6에 나타내었다.

표 4.2에서 PEG 1000을 첨가하였을 때보다 첨가하지 않을 때의 효율이 더 높게 측정되었다. 하지만 첨가량 5%, 10%, 15%에서의 충전계수(fill factor : FF)가 PEG를 첨가하지 않았을 때 보다 증가하였다. 표 4.3에서 PEG 2000을 5% 첨가하였을 때 가장 높은 효율이 측정되었으며 PEG 4000, PEG 6000, PEG 20000의 측정 결과인 표 4.4, 표 4.5, 표 4.6에서도 각각 첨가량 5%에서 가장 높은 효율이 측정되었다. PEG 2000, 4000을 첨가한 측정 결과에서 PEG 1000을 첨가한 측정 결과와 같이 첨가량 5%, 10%, 15%에서 PEG를 첨가하지 않은 결과와 비교하여 충전계수가 증가하였다. PEG 6000, 20000을 첨가한 측정 결과에서는 첨가량과 관계없이 PEG를 첨가하지 않은 결과보다 충전계수가 증가하였다.

개방전압은 PEG를 첨가하지 않았을 때 0.762 V로 가장 높게 측정되었지만 PEG를 첨가하였을 경우 개방전압과 비교하여 상대적으로 높은 최대전압 값을 나타나고 있다. 이러한 결과로 인해 PEG를 첨가하지 않았을 때와 비교하여 PEG를 첨가 하였을 때 충전계수가 증가한 것으로 보이며, 효율이 영향을 미친 것으로 보인다.

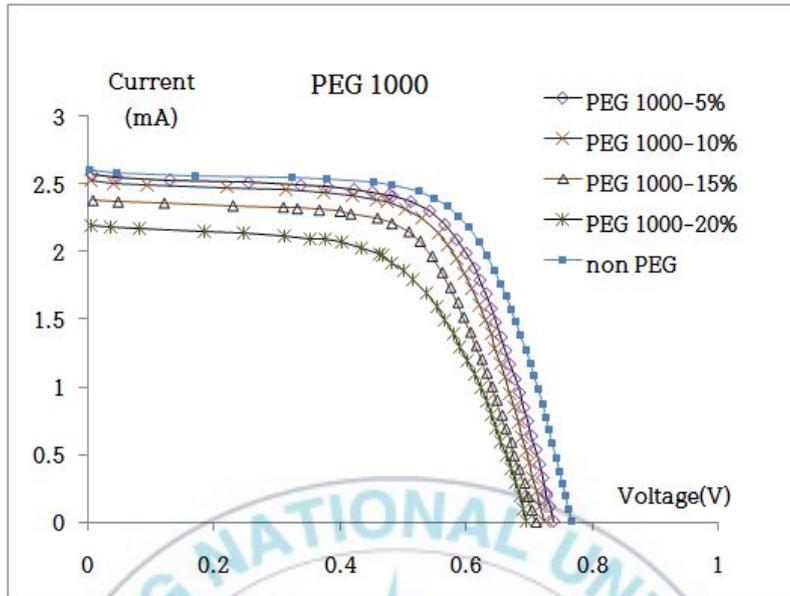


그림 4.3 TiO₂ paste에 PEG 1000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 I-V curve

표 4.2 TiO₂ paste에 PEG 1000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 효율 및 전적 특성

additive amount	5%	10%	15%	20%	non
Voc(V)	0.739	0.725	0.711	0.695	0.762
Isc(mA)	2.576	2.528	2.381	2.195	2.619
Jsc(mA/cm ²)	10.304	10.112	9.524	8.780	10.476
F.F(%)	65.077	64.912	64.704	61.893	63.651
I _{max} (mA)	2.307	2.249	2.152	1.866	2.348
V _{max} (V)	0.537	0.529	0.509	0.506	0.541
P _{max} (mW)	1.239	1.190	1.096	0.944	1.270
E.F(%)	4.952	4.758	4.379	3.776	5.081

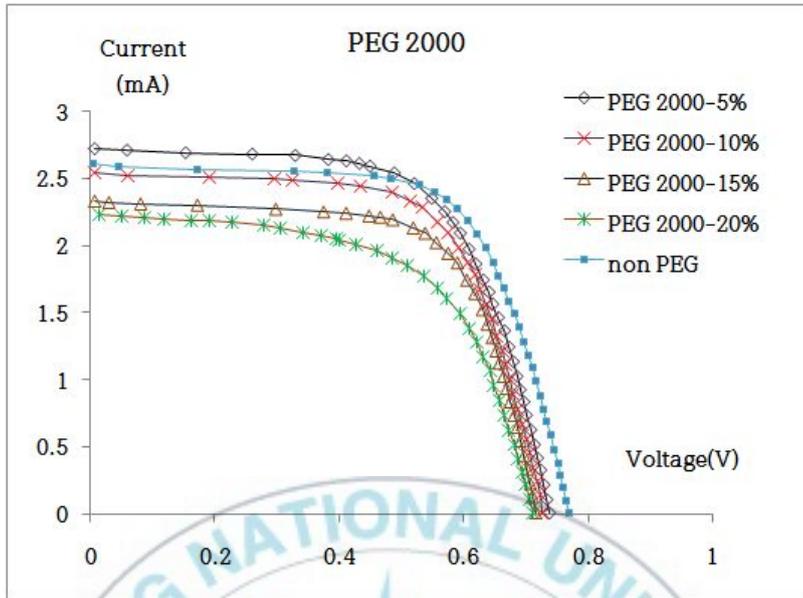


그림 4.4 TiO₂ paste에 PEG 2000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 I-V curve

표 4.3 TiO₂ paste에 PEG 2000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 효율 및 전기적 특성

additive amount	5%	10%	15%	20%	non
Voc(V)	0.738	0.729	0.723	0.708	0.762
Isc(mA)	2.662	2.544	2.343	2.241	2.619
Jsc(mA/cm ²)	10.648	10.176	9.372	8.964	10.476
F.F(%)	65.085	65.047	64.107	60.301	63.651
Imax(mA)	2.308	2.250	2.049	1.785	2.348
Vmax(V)	0.554	0.533	0.552	0.536	0.541
Pmax(mW)	1.279	1.199	1.131	0.957	1.270
E.F(%)	5.114	4.797	4.344	3.827	5.081

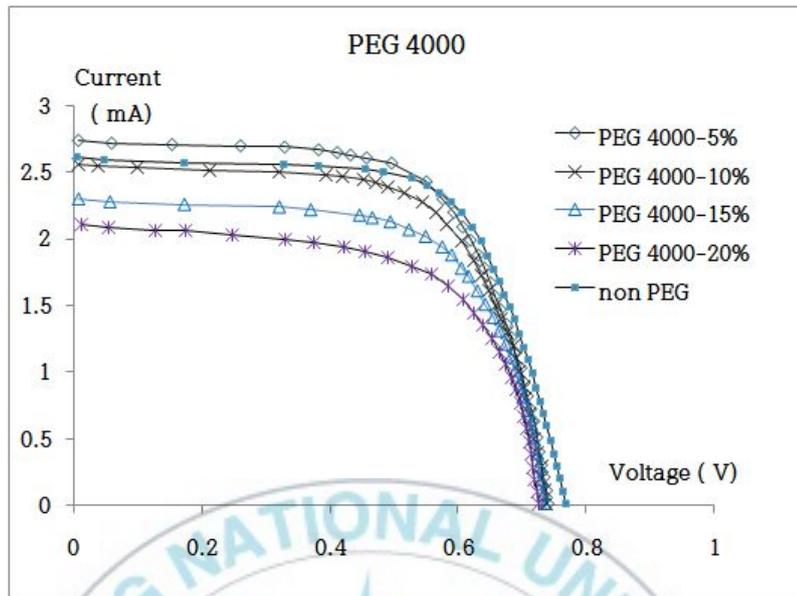


그림 4.5 TiO₂ paste에 PEG 4000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 I-V curve

표 4.4 TiO₂ paste에 PEG 4000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 효율 및 전기적 특성

additive amount	5%	10%	15%	20%	non
Voc(V)	0.738	0.737	0.734	0.721	0.762
Isc(mA)	2.664	2.53	2.324	2.113	2.619
Jsc(mA/cm ²)	10.656	10.120	9.296	8.452	10.476
F.F(%)	65.188	65.127	64.032	62.753	63.651
Imax(mA)	2.369	2.253	2.060	1.821	2.348
Vmax(V)	0.541	0.539	0.531	0.525	0.541
Pmax(mW)	1.282	1.214	1.094	0.956	1.270
E.F(%)	5.126	4.857	4.375	3.824	5.081

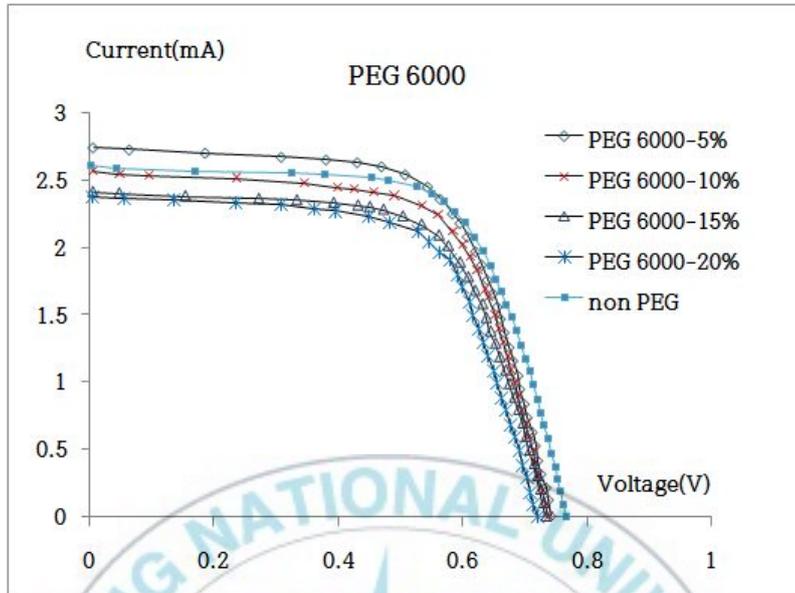


그림 4.6 TiO₂ paste에 PEG 6000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 I-V curve

표 4.5 TiO₂ paste에 PEG 6000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 효율 및 전기적 특성

additive amount	5%	10%	15%	20%	non
Voc(V)	0.742	0.738	0.734	0.723	0.762
Isc(mA)	2.746	2.549	2.411	2.372	2.619
Jsc(mA/cm ²)	10.984	10.196	9.644	9.488	10.476
F.F(%)	65.263	65.144	64.962	64.869	63.651
Imax(mA)	2.409	2.261	2.160	2.119	2.348
Vmax(V)	0.552	0.542	0.531	0.525	0.541
Pmax(mW)	1.330	1.225	1.147	1.112	1.270
E.F(%)	5.319	4.902	4.588	4.449	5.081

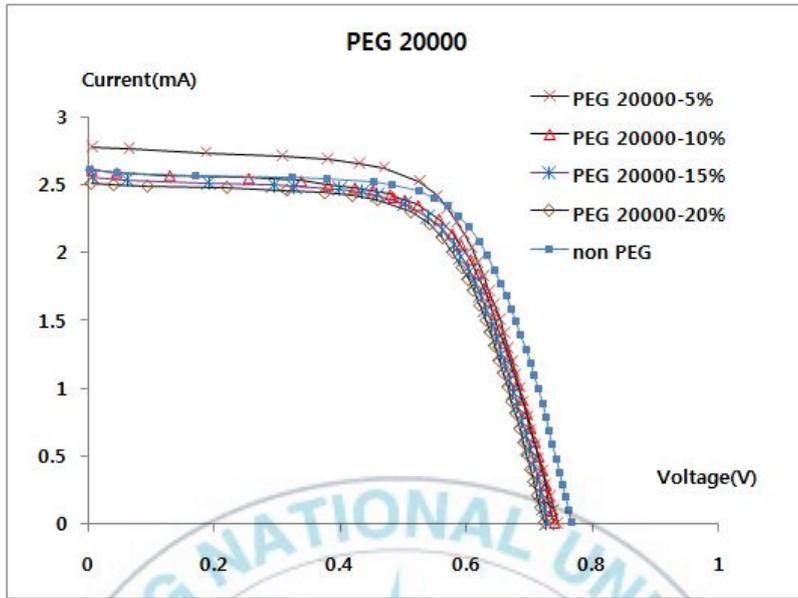


그림 4.7 TiO₂ paste에 PEG 20000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 I-V curve

표 4.6 TiO₂ paste에 PEG 20000 첨가량에 따른 제작된 DSSC의 효율 및 전기적 특성

additive amount	5%	10%	15%	20%	non
Voc(V)	0.743	0.739	0.732	0.728	0.762
Isc(mA)	2.771	2.614	2.559	2.512	2.619
Jsc(mA/cm ²)	11.084	10.456	10.236	10.048	10.476
F.F(%)	65.424	65.358	64.761	64.511	63.651
I _{max} (mA)	2.427	2.279	2.259	2.201	2.348
V _{max} (V)	0.555	0.554	0.537	0.536	0.541
P _{max} (mW)	1.347	1.263	1.213	1.180	1.270
E.F(%)	5.387	5.051	4.852	4.718	5.081

3. PEG 분자량에 따른 DSSC의 효율비교와 표면측정 결과

제조된 TiO_2 paste에 PEG를 5% 첨가 시 PEG 분자량에 따른 DSSC의 효율을 비교하여 그림 4.8에 나타내었다. 또한 측정 결과를 비교하여 I-V 곡선을 그림 4.9에 나타내었으며 전기적 특성 및 효율을 표 4.7에 나타내었다. 표 4.7에서 PEG 20000 5% 첨가 시 가장 높은 효율이 측정되었으며 첨가된 PEG 분자량이 증가됨에 따라 개방전압과 단락전류 밀도의 증가를 보였다.

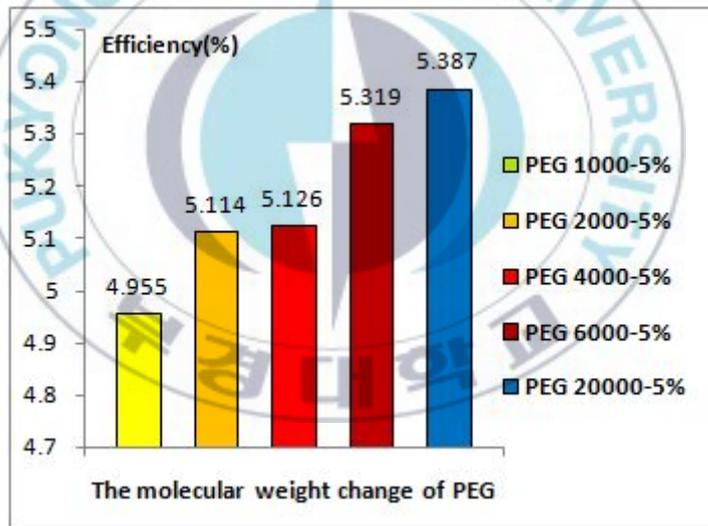


그림 4.8 TiO_2 paste에 대한 PEG 첨가량 5% 시 PEG 분자량에 따른 제작된 DSSC의 효율 비교

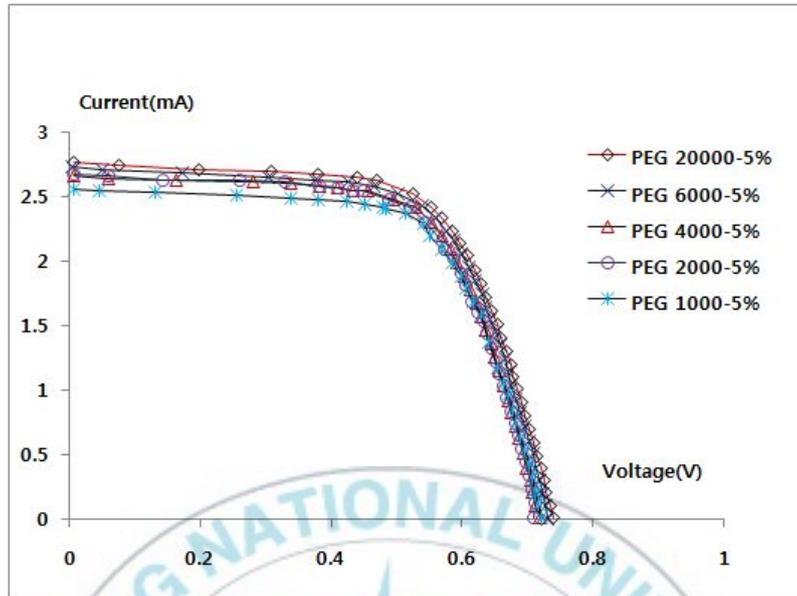


그림 4.9 TiO₂ paste에 대한 PEG 첨가량 5% 시 PEG 분자량에 따른 제작된 DSSC의 I-V curve

표 4.7 TiO₂ paste에 대한 PEG 첨가량 5% 시 PEG 분자량에 따른 제작된 DSSC의 효율 및 전기적 특성

PEG	1000	2000	4000	6000	20000
Voc(V)	0.739	0.738	0.738	0.742	0.743
Isc(mA)	2.576	2.662	2.664	2.746	2.771
Jsc(mA/cm ²)	10.304	10.648	10.656	10.984	11.084
F.F(%)	65.077	65.085	65.188	65.263	65.424
Imax(mA)	2.307	2.308	2.369	2.409	2.427
Vmax(V)	0.537	0.554	0.541	0.552	0.555
Pmax(mW)	1.239	1.279	1.282	1.330	1.347
E.F(%)	4.955	5.114	5.126	5.319	5.387

제조된 TiO_2 paste에 PEG 20000을 첨가하여 첨가량을 각각 5%, 10%, 15%, 그리고 20%로 제작된 TiO_2 층의 표면과 PEG의 첨가량 5% 시 PEG 1000, PEG 2000, PEG 4000, PEG 6000 그리고 PEG 20000을 각각 첨가하여 제작된 TiO_2 층의 표면을 광학현미경(OLYMPUS, BX51M, 200배)으로 측정하였다. 그 결과를 그림 4.10에 나타내었다.



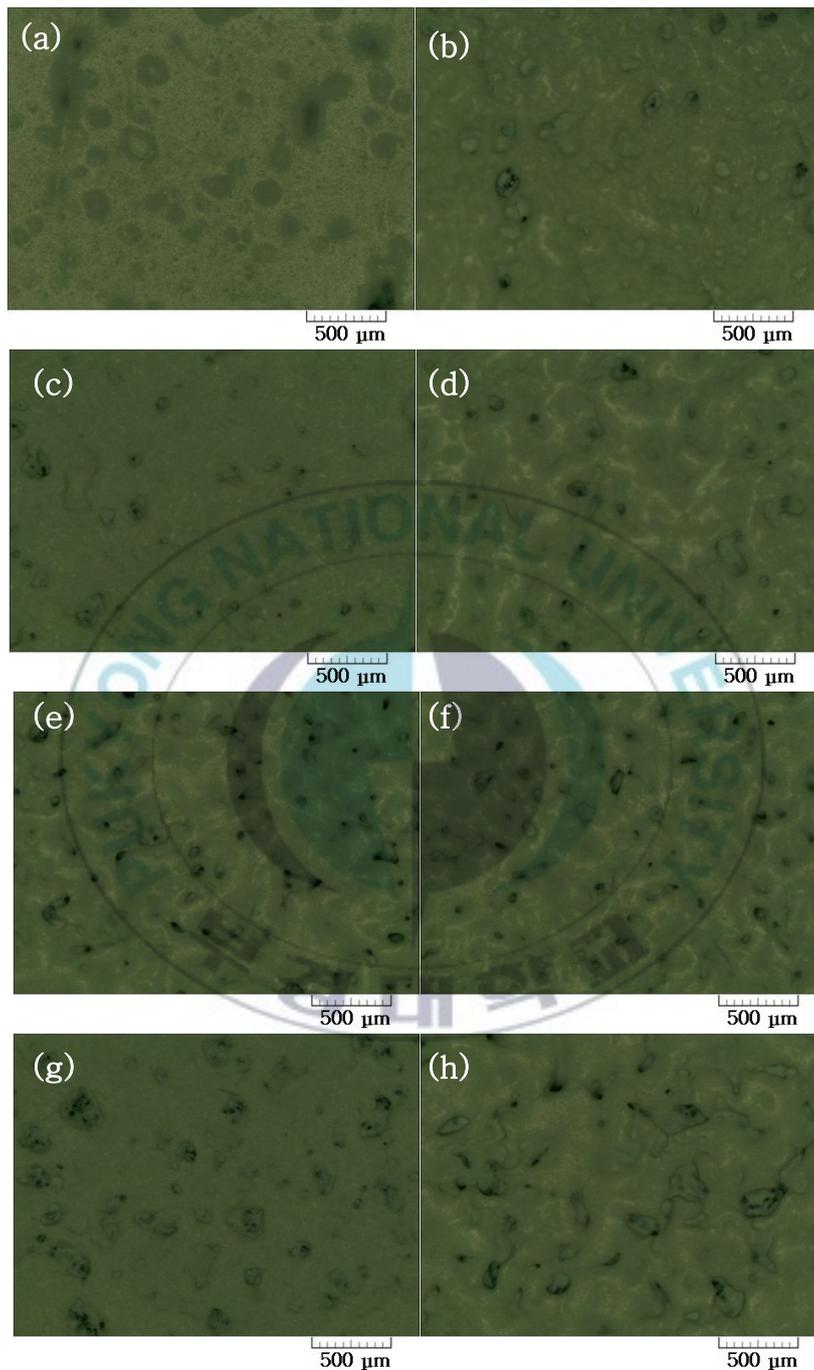


그림 4.10. 광전극 표면. (a) PEG 1000 5%, (b) PEG 2000 5%, (c) PEG 4000 5%, (d) PEG 6000 5%, (e) PEG 20000 5%, (f) PEG 20000 10%, (g) PEG 20000 15%, (h) PEG 20000 20%.

그림 4.10의 (a), (b), (c), (d), (e)에서 PEG 분자량이 1000부터 20000까지 증가함에 따라 제작된 TiO₂ 층 표면에 생성된 기공 개수가 증가함을 보였다. 그리고 그림 4.10의 (e), (f), (g), (h)에서 PEG 첨가량이 증가함에 따라 TiO₂ 층 표면에 기공의 크기가 커짐을 보였다.

실험 결과를 통해 PEG 첨가량 5%에서 20%까지 증가함에 따라 TiO₂ 층 표면에 기공의 크기가 증가하지만 단위 면적에서 TiO₂의 양이 감소하였다. 그 결과 표 6에서 PEG 첨가량 5%에서 20%까지 증가함에 따라 DSSC의 개방전압과 단락전류밀도가 감소하여 그로 인해 효율이 감소한 것으로 나타났다 [32]. 그리고 첨가량 5% 시 PEG 분자량 증가함에 따라 기공 개수 증가하여 TiO₂ 층의 표면적이 증가하였다. 그 결과 첨가량 5% 시 PEG 분자량 1000에서 20000까지 증가함에 따라 DSSC의 단락전류밀도가 증가하여 효율이 증가한 것으로 나타났다 [33]. 이를 충전계수 (fill factor : F.F) 계산식 식 (1)과 효율 (efficiency : E.F) 계산식 식 (2)를 통해 다시 확인하였다. PEG의 첨가량 5%, 10%, 15%, 그리고 20% 중 첨가량 5% 시 효율은 가장 높게 나타났으며 그중 PEG 20000 첨가량 5% 시 효율은 5.387%로 가장 높게 나타났다.

V. 결 론

본 실험에서는 제조된 TiO_2 paste를 이용하여 제작된 광전극 두께와 TiO_2 paste에 PEG를 첨가하여 제작된 DSSC의 전기적 특성 및 효율을 측정, 비교하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 제조된 TiO_2 paste를 이용하고 광전극의 두께를 달리하여 제작된 DSSC의 효율을 측정한 결과 광전극 두께 $26 \mu\text{m}$ 에서 5.081%로 가장 높게 측정되었으며 $12 \mu\text{m}$, $18 \mu\text{m}$ 그리고 $40 \mu\text{m}$ 에서 각각 4.079%, 4.808% 그리고 4.422%로 측정되었다. 광전극 두께 $12 \mu\text{m}$ 와 $18 \mu\text{m}$ 는 $26 \mu\text{m}$ 와 비교하여 흡착하게 되는 염료는 감소로 인해 효율이 감소함을 보였다. 광전극 두께 $40 \mu\text{m}$ 는 $26 \mu\text{m}$ 와 비교하여 표면준위 상승으로 인해 효율이 감소함을 보였다. 제조된 TiO_2 paste를 이용하여 제작된 광전극 두께 중 $26 \mu\text{m}$ 에서 가장 높은 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

2. TiO_2 paste 제조 시 PEG 분자량에 따라 첨가량을 5%에서 20%까지 변화시켰을 때, 각 PEG 상관없이 분자량에 동일하게 첨가량 5%로 제작된 DSSC의 효율이 가장 높게 측정되었다. PEG 첨가량 5%에서 20%까지 증가함에 따라 TiO_2 층 표면에 기공의 크기가 증가하지만 단위 면적에서 TiO_2 의 양이 감소함으로 인해 효율이 감소됨을 확인하였다.

3. TiO_2 paste에 첨가된 PEG 첨가량 5% 시 PEG 분자량이 1000에서 20000까지 증가함에 따라 TiO_2 층 표면에 생성된 기공 개수가 증가함으로 인해 효율이 증가됨을 확인하였다.

4. 두께 26 μm 에서 PEG 첨가하지 않는 DSSC의 효율은 5.081%로 측정되었으며, TiO_2 paste에 PEG 20000을 5% 첨가하여 제작된 TiO_2 광전극 효율은 5.387%로 상승하였다.



참고문헌

- [1] L. M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2630 (2007).
- [2] B. O'Regan and M. Gratzel, *nature*, **353**, 737 (1991).
- [3] Y. Zhang, Y. Shen, F. Gu, M. Wu, Y. Xie, and J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 85 (2009).
- [4] T. W. Hamann, R. A. Jensen, Alex B. F. Martinson, Hal Van Ryswyk, J. T. Hupp, *Energy & Environmental Sci.*, **1**, 66 (2008).
- [5] S. Y. Kwon, W. Yang and Z. Y. Zhou, *J. KIEEME.*, **26**, 3 (2013).
- [6] Y. Zhang, J. Zhang, P. Wang, G. Yang, Q. Sun, J. Zheng, Y. Zhu, *Mater. Chem. Phys.*, **123**, 595 (2010).
- [7] H. G. Jung, Y. S. Kang, Y. K. Sun, *Electrochim. Acta.*, **55**, 4637 (2010).
- [8] S. Ito and M. Gratzel, *Thin Solid Films*, **516**, 4613 (2008).
- [9] H. J. Kim, D. Y. Lee and J. S. Song, *J. KIEEME.*, **18**, 571 (2005).
- [10] H. Cho, S. G. Yu and J. W. Cho, *J. KIEEME.*, **22**, 269 (2009).
- [11] M.K.I. Senevirathna, P.K.D.D.P. Pitigala, E.V.A. Premalal, K. Tennakone, G.R.A. Kumara, and A. Konno, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells.*, **91**, 544 (2007).
- [12] P. Qin, M. Linder, T. Brink, G. Boschloo, A. Hagfeldt and L. Sun, *Adv. Mater.*, **21**, 2993 (2009).
- [13] B. Tan, E. Toman, Y. Li and Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4162 (2007).
- [14] C. S. Chou, Y. J. Lin, R. Y. Yang and K. H. Liu, *Adv. Powder Technol.*, **22**, 31 (2011).

- [15] K. Kajihara and T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **12**, 185 (1998).
- [16] L. Zhang, Y. Zhu, Y. He, W. Li, and H. Sun, *Appl. Catal. B-Environ.*, **1243**, 1 (2002).
- [17] H. J. Koo and N. G. Park, *Inorg. Chim. Acta.* **361**, 667 (2008).
- [18] X. G Zhao, E. M. Jin, and H. B. Gu, *J. KIEEME.*, **24**, 427 (2011).
- [19] S. Y. Kwon, W. Yang and Z. Y. Zhou, *J. KIEEME.*, **25**, 7 (2012).
- [20] B. Munkhbayar, S. H. Huang, J. H. Kim, K. Y. Bae, M. K. Ji, H. S. Chang, H. M. Jeong, *Electrochimica Acta*, **80**, 1 (2012).
- [21] X. Z. Liu, Z. Huang, K. X. Li, H. Li, D. M. Li, L. Q. Chen and Q. B. Meng, *Chinese Phys. Lett.*, **23** 2606 (2006).
- [22] H. Chang, C. H. Chen, M. J. Kao, S. H. Chien, C. Y. Chou, *Applied Surface Science*, **275**, 15 (2013).
- [23] D.M. Chapin, C.S. Fuller and .G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **25**, pp. 676-677 (1954).
- [24] Kalyanasundaram, K., et al., *Coordination Chemistry Reviews*, **77**, 347-414, (1998).
- [25] T. Markvat and L. Castaner, *ELSEVIER.*, (2005).
- [26] Goto K. Kawashima T, Tanabe N, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **90**, 3251-60, (2006).
- [27] Y. V. Pleskov, Solar Energy Conversion. *A photoelectrochemical Approach* (Springer Verlag, Berlin heidelberg, 1990).
- [28] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Humpbry Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- [29] J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 3110-19 (1999).

- [30] H. J. Kim, J. G. Lee, H. W. Seo. M, K, Son. J. K Kim, K, Prabakar. and I, Y, Shin, *KIEE.*, **52**, 12 (2009).
- [31] S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 10004 (2002).
- [32] Q. H. Tian, G. L. Zhao and G. Y. Han, *J. Funct Mater.*, **35**, 02. (2004).
- [33] S. Y. Kwon, W. Yang and Z. Y. Zhou, *J. KIEEME.*, **27**, 2 (2014).



감사의 글

부경대학교 입학부터 지금까지 많은 분들이 옆에서 지켜봐주셨고 도움을 주셨습니다. 그 분들의 관심이 아니었다면 하루하루가 쉽지 않았기에 항상 감사한 마음을 가지고 열심히 생활하였습니다. 이렇게 글로써 감사의 마음을 전하고자 합니다.

부족한 저를 학문의 길로 불러 들여 오늘의 제가 여기까지 있게 해 주신 평생의 스승인 지도교수 배종일 교수님의 은혜에 고개 숙여 깊은 감사를 드립니다. 그리고 바쁜 시간 중에도 초라한 논문을 맡아서 열과 성의로 심사해 주신 권성열 교수님의 세심한 배려 덕분에 비로소 논문으로서 틀을 갖추게 되어 대단히 감사하게 생각합니다. 또한 저의 졸업논문을 관심과 이해로 심사해 주신 박창현 교수님께도 감사의 인사드립니다.

2009년 3월에 입학 때부터 지금까지 걱정과 함께 믿음을 가지고 지켜봐 주신 아버지, 어머니께 감사드립니다.

저희 연구실에서 졸업한 선배들에게 고맙다는 말 전하며, 조교 선생님들과 근로학생들에게도 감사의 말 전합니다.

더 나은 미래를 만든다는 생각으로 항상 정진하도록 더욱 노력하도록 하겠습니다.

2015년 2월

장자항 올림