



[2017-3-PV-007]

저온 소성용 TiO_2 페이스트를 이용한 유연 염료감응 태양전지 제작

이혁수¹⁾ · 송상우²⁾ · 조만식²⁾ · 조슬기²⁾ · 김동우²⁾ · 성창현²⁾ · 문병무^{2)*}

Fabrication of Flexible Dye-sensitized Solar Cells using Low Temperature Annealing TiO_2 Paste

Hugs Lee¹⁾ · Sangwoo Song²⁾ · Mansik Jo²⁾ · Seulki Jo²⁾ · Dongwoo Kim²⁾ · Changhyun Sung²⁾ · Byungmoo Moon^{2)*}

Received 10 January 2017 Revised 13 March 2017 Accepted 14 March 2017

ABSTRACT This study examined the production of flexible dye-sensitized solar cells (DSSCs). The heat treatment temperature of the TiO_2 working electrode needs to be lowered before it can be used on flexible substrate. Therefore a low-temperature sintering paste was developed using commercially available TiO_2 nano-particles (P25). The TiO_2 paste was prepared by changing the amount of titanium isopropoxide (TTIP) as a binder. Photo-electrodes were prepared using the commercially available and home-made TiO_2 paste for comparison. The DSSCs using home-made TiO_2 paste showed a power conversion efficiency (PCE) of 4.167%.

Key words TiO_2 (이산화티타늄), Flexible photovoltaic(유연태양전지), Low temperature processing(저온공정), Dye-sensitized Solar Cell(염료감응 태양전지)

1. 서론

최근에 flexible displays, flexible solar cells 및 flexible circuits에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있다.^[1,2] 이와 같은 트렌드에 따라 염료감응 태양전지도 기존에 사용한 단단한 기판대신에 유연기판으로 대체하는 연구를 많이 진행하고 있다. Grätzel에 의해 개발된 염료감응 태양전지는 광합성 원리와 유사한 동작원리를 가지고 있으며, 광전극과 상재전극 사이에 전해질이 있는 샌드위치 형태의 구조를 이루고 있다.^[3] 염료감응 태양전지의 효율을 올리기 위해서 염료흡착량 향상, 전자재결합의 최소화, 빛산란을

통한 광흡수증가에 대한 연구가 많이 수행되고 있다.^[4-7]

유연 염료감응 태양전지 제작을 위한 기판으로는 금속(Ti metal sheet, sus)과 플라스틱(PET, PEN)기판을 사용하고 있다. 하지만 금속기판은 요오드계열 전해질에 부식과 투명성이 없는 단점이 있다. 플라스틱 기판 역시 유리 기판과 금속기판에 비하여 상대적으로 낮은 온도의 열처리가 필요하다는 단점이 있다. 이를 해결하기 위하여 binder-free TiO_2 페이스트를 제작하여 염료감응 태양전지에 대한 연구를 수행하였다.^[8] 또한, 수열합성법과 전기영동법을 사용하여 광전극을 제작하여 염료감응 태양전지를 제작하였다.^[9,10]

기존에 사용하는 TiO_2 페이스트의 경우 유기바인더를 재료로 사용하고 있는데, 공정상에서 유기바인더를 제거하고 TiO_2 입자간의 연결성을 향상시키기 위해서는 500°C 이상의 공정온도가 필요하다.^[11,12] 그러므로 유연염료감응 태양

1) Department of Energy and Environment, Korea University

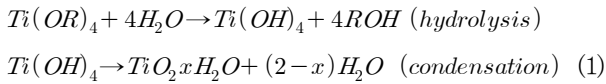
2) Department of Electrical Engineering, Korea University

*Corresponding author: byungmoo@korea.ac.kr

Tel: +82-2-3290-3689

Fax: +82-2-921-2098

전지를 제작하기 위해서는 유연기판에 적용 가능한 저온소성용 TiO₂ 페이스트가 필요하다. 하지만 저온에서 TiO₂를 소성할 경우 입자간의 연결이 좋지 않아 전자의 흐름을 방해한다.^[13] 전구체 물질인 TTIP(Titanium Isopropoxide)는 가수분해/축합반응을 통하여 TiO₂ 입자를 만든다.^[14]



본 연구에서는 TiO₂ 입자간의 연결성을 높이기 위하여 TTIP를 binder로 사용하였다. TTIP를 열처리할 때, TTIP가 결정화 되면서 TiO₂ 입자들을 열결하게 된다.^[4] 저온 소성용 TiO₂ 페이스트를 제작할 때 TTIP의 함량을 달리하였다. 염료감응 태양전지의 광전극을 상용 TiO₂ 페이스트와 제작한 저온 소성용 TiO₂ 페이스트를 사용하여 제작 하였으며, 효율을 측정하여 이의 성능을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 TiO₂ 페이스트 제작

Fig. 1은 저온 소성이 가능한 TiO₂ 페이스트의 제작과정을 보여준다. TiO₂ 페이스트 제작은 에탄올과 D.I water에 TiO₂ 나노파우더(Degussa, P25)를 섞어 ultra sonic을 이용하여 30분간 교반 해준다. 교반 이후에 TTIP를 넣어서

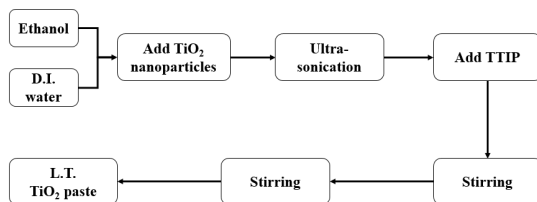


Fig. 1. Fabrication scheme of low temperature TiO₂ paste from TiO₂ powder

Table 1. The content of the TiO₂ paste used to prepare a photo-electrode

TTIP:TiO ₂ (molar ratio)	TTIP (g)	TiO ₂ (g)	Ethanol (g)	DI water (g)
0.5:1	18	10	69.74	2.26
0.7:1	25.2	10	61.64	3.16

homogenizer를 이용하여 5시간동안 섞어 TiO₂ 페이스트를 제작한다. Table 1에서는 TTIP:TiO₂의 몰비율에 따른 구성 재료들의 함량을 보여준다.

2.2 염료감응 태양전지 제작 및 특성 측정

염료감응 태양전지를 제작하기 위해서 기판은 ITO/PEN film(12Ω/Sq., OIKE)을 사용하였다. 유연기판위에 광전극 제작은 상용 TiO₂ 페이스트(Ti-nanoxide, Solaronix)와 제작한 TiO₂ 페이스트를 dip-coater를 이용하여 제작하였다. 광전극은 가로 0.6cm, 세로 0.6cm의 크기로 제작되었고, dip-coating이 끝난 후 convection oven에서 120℃에서 1시간동안 열처리를 하였다. 열처리가 끝난 광전극은 0.3mM N719염료 용액에 21시간동안 침지 하였다. 상대전극은 Pt/ITO/PEN film(12Ω/Sq., OIKE)을 사용하였으며, 광전극과 상대전극은 열가소성 수지(Surlyn, Dupont)를 이용하여 샌드위치 형태로 접합하였다. 광전극과 상대전극 사이에 요오드계 전해질(EL-HSE, DYESOL)을 주입하여 염료감응 태양전지를 완성하였다.

TiO₂광전극은 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku)를 이용하여 결정성을 확인하였고, SEM(Scanning Electro Microscopy, JEOL)을 이용하여 광전극의 형상을 확인하였다. 완성된 염료감응 태양전지는 solar simulator를 이용하여 1sun, AM1.5조건에서 광전변환효율을 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 TiO₂ 광전극의 XRD 측정 결과를 보여준다. 상용 페이스트를 사용한 (a)에서는 anatase상만 관찰되지만, (b)와 (c)에서는 rutile상도 관찰된다. 이는 (b)와 (c)를 제작할 때, anatase(80%)상과 rutile(20%)상이 섞인 P25 파우더를 사용하여 페이스트를 제작했기 때문으로 판단된다. Sol-gel 반응을 진행하면서 TTIP의 함량이 증가하여도 TiO₂ 광전극의 결정상 변화에 영향을 끼치지 않았다고 판단된다.

Fig. 3에서 (d)는 TTIP:TiO₂의 몰비가 0.5:1인 페이스트를 사용하여 유연기판위에 제작된 광전극을 보여주고 있다. SEM image를 보면 상용페이스트를 사용한 (a)의 경우

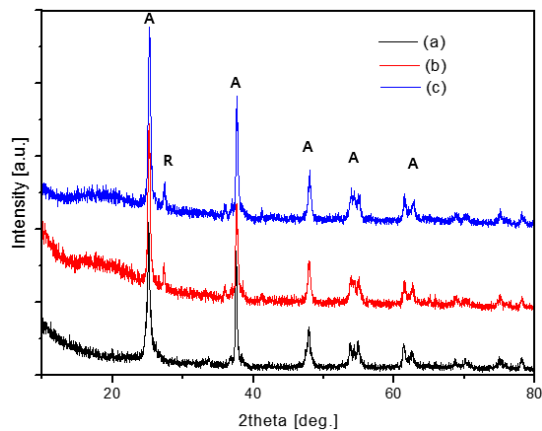


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Photo-electrode prepared with different molar ratios; (a) commercially available paste (b) TTIP:TiO₂ = 0.5:1 and (c) TTIP:TiO₂ = 0.7:1, A : Anatase, R : Rutile

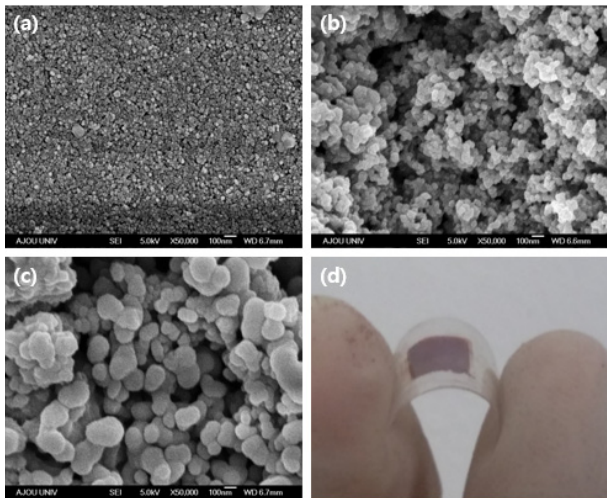


Fig. 3. SEM image of porous TiO₂ films prepared with the (a) commercially available paste and molar ratio; (b) TTIP:TiO₂ = 0.5:1, (c) TTIP:TiO₂ = 0.7:1. (d) shows the flexibility of TiO₂ photo electrode using the home-made paste in (b)

입자의 크기가 일정하며, 고르게 분포한 것을 알 수 있다. 평균 입자 크기가 27nm인 P25 파우더를 사용하여 페이스트를 제작한 (b)와 (c)는 입자의 크기가 전구체로 사용한 P25파우더의 입자크기에 비하여 커진 것을 확인할 수 있다. 이는 페이스트를 제작하는 과정에 들어간 TTIP와 에탄올의 영향으로 TiO₂ 나노입자들이 응집하고, TiO₂박막 코팅이후 열처리하는 과정에서 거대화된 TiO₂ 입자에서 에탄올이 증발할 때, 응집된 상태로 존재하면서 입자의 크기가 커진 것으로 생각된다.^[4]

Table 2. Photovoltaic performance parameter of DSCs based on low temperature TiO₂ paste under different conditions

No.	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (g)	Eff. (%)	Amount of dye loading (x10 ⁻⁸ mol/cm ²)
C	0.665	7.47	0.564	3.735	4.364
H-0.5	0.675	8.334	0.564	4.167	4.286
H-0.7	0.701	5.676	0.574	3.173	3.582

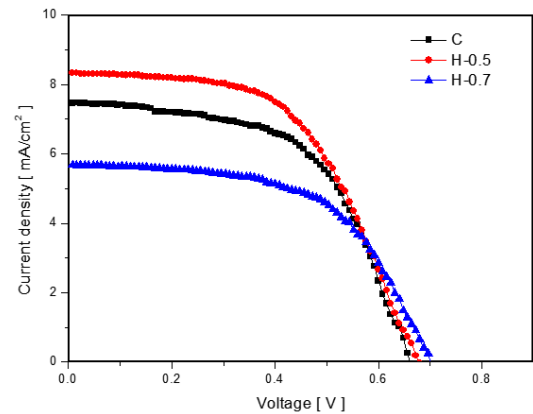


Fig. 4. The photocurrent density-voltage (J-V) curves of flexible dye-sensitized solar cells using the different pastes

Table 2와 Fig. 4에서 상용페이스트로 제작한 염료감응 태양전지는 C, TTIP:P25의 몰비율이 0.5:1은 H-0.5, TTIP:P25의 몰비율이 0.7:1은 H-0.7으로 표현하였다.

Fig. 4는 제작된 염료감응 태양전지의 전류밀도-전압 곡선을 보여준다. 전압, 전류밀도, FF, 효율의 태양전지 특성 데이터는 Table 2에서 보여준다. C의 효율은 3.735%로 측정되었으며, TTIP를 바인더로 사용한 H-0.5의 효율이 4.167%, H-0.7은 3.173%로 측정 되었다. 염료의 흡착량 측정 결과 H-0.5(4.286)에 비하여 C(4.364)가 상대적으로 높게 측정 되었지만, 전류밀도 값을 비교한 경우 H-0.5 (8.334)가 C(7.47)보다 높게 측정되었다. H-0.5의 효율이 가장 높게 측정된 이유는 흡착량을 비교했을 때, 그 차이가 크지 않은 상태에서 TTIP를 바인더로 사용한 H-0.5가 전자의 흐름을 개선하여 전류밀도값의 증가했기 때문으로 판단된다. H-0.7은 TTIP를 바인더로 사용했지만 TiO₂ 광전극 제작시에 TTIP의 함량이 증가하면서 입자의 크기가 커졌고, 이에 따라 흡착량이 작아져 전류밀도 값이 작기 때문으로 판단된다.

4. 결론

유연 염료감응 태양전지를 제작하기 위하여 저온 소성용 TiO₂ 페이스트를 제작하였으며, 제작된 태양전지의 효율을 측정하였다. TiO₂ 입자간의 연결성을 높이기 위하여 TTIP를 바인더로 사용하였으며, TTIP와 TiO₂ 파우더의 몰비율을 달리하여 페이스트를 제작하였다.

TTIP의 몰비율이 증가함에 따라 TiO₂ 입자의 크기가 커지는 것을 확인 하였다. TTIP:TiO₂ 파우더의 몰비율이 0.5:1인 태양전지에서 효율이 4.617%로 가장 높게 측정되었는데, 이는 상용 저온소성용 TiO₂ 페이스트를 사용한 태양전지 보다 전류밀도 값이 높기 때문이다. 이는 TTIP를 바인더로 사용하여 TiO₂ 입자간의 연결성을 향상시켜 전자의 이동을 개선했기 때문으로 판단된다. 하지만 일반적인 방법으로 제작된 염료감응 태양전지의 효율 수준 이상으로 개선하기 위해서는 TiO₂ 페이스트 제작 과정의 최적화를 통해 흡착량을 더욱 개선시킬 필요가 있기 때문에 이에 대한 연구가 계속 진행되어야 할 것이다.

References

- [1] A. J. Medford, M. R. Lilliedal, M. Jørgensen, D. Aarø, H. Pakalski, J. Fyenbo, F. C. Krebs, "Grid-connected polymer solar panels initial considerations of cost, lifetime, and practicality", *Opt. Express*, **18**(S3) A272-A285.
- [2] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, J. Alstrup, "A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells model studies, manufacture and operational stability studies", *J. Mater. Chem.*, **19**, 5442-5451.
- [3] B. O'regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, **353**, 737-740.
- [4] Y. R. Jung, J. Y. Park, H. B. Gu, "A simple method to achieve light scattering in dye-sensitized solar cells using a low-temperature-sintering TiO₂ paste", *Mater. Lett.*, **138**, 268-271.
- [5] J. H. Kim, K. J. Lee, J. H. Roh, S. W. Song, J. H. Park, I. H. Yee, B. M. Moon, "Ga-doped ZnO transparent electrodes with TiO₂ blocking layer/nanoparticles for dye-sensitized solar cells", *Nano. Res. Lett.*, **7**(11).
- [6] Z. Shaban, M. H. Majles Ara, S. Falahatdoost, N. Ghazyani, "Optimization of ZnO thin film through spray pyrolysis technique and its application as a blocking layer to improving dye sensitized solar cell efficiency", *Current Appl., Phys.*, **16**, 131-134.
- [7] Y. Horie, K. Daizaka, H. Mukae, S. Guo, T. Nomiya, "Enhancement of photocurrent by columnar Nb-doped TiO₂ compact layer in dye sensitized solar cells with low temperature process of dc sputtering", *Electrochim. Acta*, **187**, 348-357.
- [8] F. Pichot, J. R. Pitts, B. A. Gregg, "Low-Temperature Sintering of TiO₂ Colloids Application to Flexible Dye-Sensitized Solar Cells", *Langmuir*, **16**, 5626-5630.
- [9] D. Zhang, T. Yoshida, H. Minoura, "Low-Temperature Fabrication of Efficient Porous Titania Photoelectrodes by Hydrothermal Crystallization at the Solid Gas Interface", *Adv. Mater.*, **15**(10) 814-817.
- [10] J. Bandy, Q. Zhang, G. Cao, "Electrophoretic Deposition of Titanium Oxide Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar Cell Applications", *Mater. Sci. Applications*, **2**, 1427-1431.
- [11] J. W. Lee, J. O. Choi, J. E. Jeong, S. Y. S. H. Ahn, K. W. Kwon, C. S. Lee, "Energy harvesting of flexible and translucent dye-sensitized solar cell fabricated by laser assisted nano particle deposition system", *Electrochim. Acta*, **103**, 252-258.
- [12] P. Balraju, P. Suresh, M. Kumar, M. S. Roy, G. D. Sharma, "Effect of counter electrode, thickness and sintering temperature of TiO₂ electrode and TBP addition in electrolyte on photovoltaic performance of dye sensitized solar cell using pyronine G (PYR) dye", *J. Photochem. Photobiol A*, **206**, 53-63.
- [13] T. Miyasaka Y. Kijitori, "Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized Plastic Electrodes by Electrophoretic Preparation of Mesoporous TiO₂ Layers", *J. Electrochem. Soc.*, **151**(11), A1767-A1773.
- [14] D. Vorkapic, T. Matsoukas, "Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(11), 2815-2820.