ISSN 1225-7591(Print) / ISSN 2287-8173(Online)

# 역료감응형 태양전지의 전자재결합 방지를 위한 균일한 TiO<sub>2</sub> 차단층의 제조

배주원 $^a \cdot 구본율^b \cdot$ 이태근 $^{a,**} \cdot 안효진^{a,b,*}$ 

 $^{o}$ 서울과학기술대학교 신소재공학과  $^{b}$ 서울과학기술대학교 의공학-바이오소재 융합 협동과정 신소재공학프로그램

# Fabrication of Uniform TiO<sub>2</sub> Blocking Layers for Prevention of Electron Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells

Ju-won Bae<sup>a</sup>, Bon-Ryul Koo<sup>b</sup>, Tae-Kuen Lee<sup>a,\*\*</sup> and Hyo-Jin Ahn<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

<sup>b</sup>Program of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea (Received December 30, 2017; Revised January 12, 2018; Accepted January 14, 2018)

Abstract Uniform  $TiO_2$  blocking layers (BLs) are fabricated using ultrasonic spray pyrolysis deposition (USPD) method. To improve the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs), the BL thickness is controlled by using USPD times of 0, 20, 60, and 100 min, creating  $TiO_2$  BLs of 0, 40, 70, and 100 nm, respectively, in average thickness on fluorine-doped tin oxide (FTO) glass. Compared to the other samples, the DSSC containing the uniform  $TiO_2$  BL of 70 nm in thickness shows a superior power conversion efficiency of 7.58 $\pm$ 0.20% because of the suppression of electron recombination by the effect of the optimized thickness. The performance improvement is mainly attributed to the increased open-circuit voltage (0.77 $\pm$ 0.02 V) achieved by the increased Fermi energy levels of the working electrodes and the improved short-circuit current density (15.67 $\pm$ 0.43 mA/cm²) by efficient electron transfer pathways. Therefore, optimized  $TiO_2$  BLs fabricated by USPD may allow performance improvements in DSSCs.

Keywords: Dye-sensitized solar cells, TiO2, Blocking layer, Thickness, Ultrasonic spray pyrolysis

# 1. 서 론

염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cells, DSSCs)는 식물의 광합성 원리와 유사한 작동 원리로 태양광으로부터 전자의 흐름을 발생시켜 전기를 생산하는 소자이다[1]. 염료감응형 태양전지는 저렴한 제조 단가, 간단한 구조, 높은 광변환 효율 및 친환경성 등의 장점으로 인해 활발한 연구가 진행되고 있다[2-4]. 일반적으로 염료감응형 태양전지는 투명전극, 염료가 흡착된 다공성의 TiO<sub>2</sub> 작업전극과 백금이 코팅된 상대전극 및 요오드계 전해질으로

구성되어 있으며, 빛을 받아 염료로부터 여기된 전자가 작업전극, 투명전극, 외부회로, 상대전극, 전해질 순으로 이동하여 다시 산화된 염료를 환원시킴으로써 연속적으로 작동한다. 이러한 작동 과정 중 여기된 전자는 염료/TiO<sub>2</sub>/투명전극, 전해질/상대전극 및 염료/전해질의 계면을 순차적으로 지나쳐야만 실질적인 전기를 생산해낼 수 있다. 그러나 이러한 과정 중 여기된 전자가 역방향으로 되돌아가 산화된 염료나 전해질의 I<sub>3</sub>·와의 재결합하는 현상이 발생하게 되는데, 이는 전류밀도를 감소시켜 염료감응형 태양전지의 효율을 감소시키는 원인이 된다[5]. 이러한

<sup>\*</sup>Corresponding Author: Hyo-Jin Ahn, TEL: +82-2-970-6622, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: hjahn@seoultech.ac.kr

<sup>\*\*</sup>Corresponding Author: Tae-Kuen Lee, TEL: +82-2-970-6319, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: tklee@seoultech.ac.kr

전자 재결합을 방지하기 위하여 TiO, 작업전극과 투명전 극 사이의 전자 역행을 억제하는 차단층을 형성하는 연구 가 지속적으로 이루어져 왔다. 현재까지 다양한 금속 산화 물들(TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 등)이 차단층으로 사용되어 왔다[5-9]. 대표적으로 사용되고 있는 TiO, 차단 층은 투명전극과 TiO2 작업전극 사이에 TiCl4 용액 담지법 을 통해 도입되는 것이 일반적이다. 이러한 제조 방법은 간단하고 공정비용이 저렴하지만 불균일하고 두꺼운 TiO2 층을 형성하여 TiO2 작업전극에서 투명전극으로의 전자의 이동 통로를 막아 광변환 효율을 저하시킬 수 있다[10]. 따라서 최근에는 스퍼터링법, 원자층 증착법, 펄스 레이저 증착법 등과 같은 진공 증착법을 통해 균일하고 얇은 차 단층을 도입하려는 연구가 진행되고 있다[11-13]. 예를 들 어, M. S. Goes 등은 DC 스퍼터링법으로 TiO2 차단층의 두께를 조절하여 ~50 nm 두께에서 높은 ~5.8%의 광변환 효율을 보고하였다[11]. 또한 S. P. Lim 등은 TiO2 작업전 극과 투명전극 사이로 에어로졸 원자층 증착법을 이용하 여 치밀한 TiO<sub>2</sub> 차단층을 증착하여 ~871 nm 두께에서 향 상된 광변환 효율(~4.6%)을 보고하였다[12]. 그러나 이러 한 증착법들은 고품질 막의 제조가 가능하나 높은 진공 분위기(<10<sup>4</sup> Pa), 고가의 장비, 복잡한 제조 공정 및 대면 적화 제한 등의 단점들이 존재한다[14]. 이에 반해 초음파 분무열분해법(ultrasonic spray pyrolysis deposition, USPD) 은 용액 증착법에 해당되며 비진공 분위기에서 고품질의 박막을 형성시킬 수 있을 뿐만이 아니라 간단한 장비 구 성, 저렴한 공정 비용 및 다양한 분무 변수 조절을 통한 박막의 두께 및 증착속도를 정밀하게 조절할 수 있는 증 착법이다[15, 16]. 하지만 아직까지 초음파분무열분해법을 이용한 TiO2 차단층의 광변환 특성에 관한 연구가 아직 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 초음파분무열분해법을 이용하여  $TiO_2$  차단층을 제조하였으며 그들의 두께를 정밀하게 조절하여 구조적, 형태적 분석 및 광변환 효율 측정을 통해  $TiO_2$  차단층의 두께를 최적화하였다.

# 2. 실험 방법

 $TiO_2$  차단층은 초음파분무열분해법을 이용하여 제조되었다. 먼저, 에탄올( $C_2H_5OH$ , DUCKSAN) 용매에 0.5~M titanium diisopropoxide( $C_{16}H_{28}O_6Ti$ , Alfa Aesar)를 넣고 1시간 동안 교반하여 초음파분무열분해용  $TiO_2$  용액을 제조하였다. 그런 다음 제조된 용액을 초음파 진동자(1.6~MHz)가 장착된 분무통으로 옮긴 후, FTO 글라스(Pilkington,  $8~\Omega/\Box$ ) 위에  $TiO_2$ 차단층의 도입을 실시하였다.  $TiO_2$ 의 균일한 코팅을 위하여 반응로 내의 온도와 FTO 글라스의

회전속도는 각각 420°C 및 5 rpm으로 유지하였다. 운반가스로는 일반 air(N₂ 80%/O₂ 20%)를 사용하였으며 가스의순환을 일정하게 하기 위하여 가스 주입 속도 및 흡입 속도를 각각 15 L/min 및 10 L/min으로 고정하였다. 이러한조건에서 분무통 내의 TiO₂ 용액을 초음파로 분무시켜 최종적으로 TiO₂ 차단층을 제조하였다. 이 때, TiO₂ 차단층의 두께를 정밀하게 제어하기 위하여 증착 시간을 0분, 20분, 60분 및 100분으로 조절하였으며 이에 따른 TiO₂ 차단층의 두께가 각각 0 nm, 42.0±5.2 nm, 72.0±6.5 nm 및 105.1±8.1 nm로 측정되었다. 따라서 본 연구에서 제작된 TiO₂ 차단층의 두께에 따라 pure FTO, TiO₂ BL-40 nm, TiO₂ BL-70 nm, TiO₂ BL-100 nm로 언급될 것이다.

작업전극용 페이스트는 증류수 내에 TiO2 나노입자 (P25, Degussa), 바인더의 역할을 하는 hydroxypropyl cellulose(HPC, Mw=~80,000 g/mol), 분산제로 사용되는 acetyl acetone(Aldrich)를 첨가한 후, 페이스트 믹서를 통 해 혼합하여 제조하였다. 준비된 페이스트를 스퀴즈 프린 팅법을 이용하여 TiO2 차단층이 코팅된 FTO glass 위에 코 팅한 후 500℃에서 1시간 동안 소결하였으며, 그런 다음 에 탄을 용매에 0.5 mM N719(Ru(dcbpy),(NCS), Solaronix)가 용해되어 있는 용액에 24시간동안 침지시켜 TiO2에 염료 를 흡착시켰다. 이후 에탄올로 세척하고 상온 건조하여 작 업전극을 완성하였다. 상대전극으로 사용되는 백금전극은 2-propanol(Aldrich) 용매에 5 mM chloroplatinic acid hydrate (H2PtCl·xH2O, Aldrich)가 용해된 용액을 FTO 글라스 위에 스핀코팅법으로 코팅한 후 450°C에서 30분간 열처리하여 제조하였다. 마지막으로 완성된 작업전극과 상대전극을 샌드위치 형태로 접합하고 그 사이에 요오드계 전해질을 주입하여 염료감응형 태양전지를 제작하였다.

제조된 TiO<sub>2</sub> 차단층의 형태 및 구조적 분석을 실시하기 위해 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4800)을 이용하였고, 결정 구조와 결정성을 알아보기 위하여 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 사용하였다. opencircuit voltage decay(OCVD)는 전위차계(poteniostat/galvanostat, PGST302N, Eco chemie)를 이용하여 측정하였고 측정된 OCVD 데이터를 통하여 전자 수명을 계산하였다. 또한 TiO<sub>2</sub> 차단층 샘플들의 염료감응형 태양전지의 광변환 효율은 인공태양 모사장치(solar simulator, HS Technologies, PEC-L01)를 이용하여 국제 표준광원 AM 1.5 조건에서 비교 측정되었다.

# 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TiO<sub>2</sub> BL-40 nm, TiO<sub>2</sub> BL-70 nm 및 TiO<sub>2</sub> BL-

100 nm의 X-선 회절 분석 결과를 보여주고 있다. 모든 TiO<sub>2</sub> 차단층은 공통적으로 26.6°, 33.9°, 38.0° 및 51.8°에서 회절 피크들이 나타난다. 이러한 결과는 tetragonal rutile 구조를 갖는 SnO<sub>2</sub>의 (110), (101), (200) 및 (211)면(space group P42/mnm[136], JCPDS card No. 06-0416)과 각각 일치하며, 이는 FTO 글라스의 존재에 대한 결과로 판단된다. 또한 25.3°에서 추가적인 회절 피크가 관찰되며, 이는 anatase TiO<sub>2</sub>(space group I41/amd[141], JCPDS card No.84-1286)의 (101)면에 해당한다. 이에 따라 TiO<sub>2</sub> 차단층들이 공통적으로 anatase TiO<sub>2</sub> 상으로 형성됨을 확인하였다. 또한 TiO<sub>2</sub> 차단층의 증착 시간이 증가할수록 점차적으로 SnO<sub>2</sub> 회절피크들의 강도가 감소하고 anatase TiO<sub>2</sub> 회절피크의 강도가 증가함을 관찰할 수 있는데, 이는 증가된 TiO<sub>2</sub> 차단층의 두께에 의한 것으로 판단된다. 따라서,

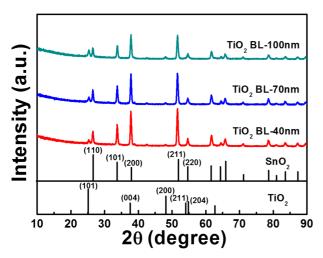


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $TiO_2$  BL-40 nm,  $TiO_2$  BL-70 nm, and  $TiO_2$  BL-100 nm.

X-선 회절 패턴 분석 결과를 통하여 초음파분무열분해법을 이용하여  $TiO_2$  차단층을 성공적으로 제조하였으며, 그들의 두께가 제어되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 2(a-d) = pure FTO, TiO<sub>2</sub> BL-40 nm, TiO<sub>2</sub> BL-70 nm 및 TiO<sub>2</sub> BL-100 nm의 표면 주사전자현미경 이미지 를 나타낸다. Pure FTO는 Fig. 2(a)에서 보여지듯 매끄러 운 결정면을 가진 피라미드 형태의 결정입자가 서로 연결 되어 있는 표면구조를 나타낸다. 그에 반해 TiO, 차단층이 증착된 샘플들(Figs. 2(b-d))은 매끈한 결정면 위에 나노입 자들이 서로 연결되어 점차적으로 균일하고 치밀한 표면 구조를 형성하고 있다. 이와 같은 FTO 표면 위의 치밀한 TiO2 차단층의 형성은 TiO2 작업전극과 투명전극 사이에 효과적인 전자의 이동 통로를 제공하여 광변환 효율을 상 승시킬 수 있다[12]. 또한, TiO<sub>2</sub> 차단층의 증착시간이 증가 함에 따라 점차적으로 FTO 표면 상단의 TiO, 차단층이 두껍게 형성되는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 단 면 주사전자현미경 이미지(Figs. 2(e-h))에서도 확인 할 수 있다. Pure FTO의 경우는 피라미드 형태의 결정입자들이 서로 연결되어 525.8-567.5 nm의 두께를 갖는 막구조를 형성하고 있다. TiO, 차단층이 도입된 샘플들의 경우, TiO2 차단층의 증착시간이 증가함에 따라 전체 두께가 점 차적으로 증가하는 것(TiO<sub>2</sub> BL-40 nm의 경우 548.6-606.2 nm, TiO<sub>2</sub> BL-70 nm의 경우 607.1-642.2 nm, TiO<sub>2</sub> BL-100 nm의 경우 632.8-669.3 nm)을 확인하였으며, 이것 은 TiO<sub>2</sub> 차단층의 두께가 TiO<sub>2</sub> BL-40 nm, TiO<sub>2</sub> BL-70 nm 및 TiO<sub>2</sub> BL-100 nm에서 각각 34.6-47.1 nm, 62.6-80.4 nm 및 94.1-115.2 nm로 점차적으로 증가되었음을 확인시켜준 다. 이를 통하여 초음파분무열분해법을 통한 TiO<sub>2</sub> 차단층 이 FTO 글라스 위에 성공적으로 도입되었으며 TiO2 차단 층의 증착시간에 따라 두께가 정밀하고 균일하게 제어되

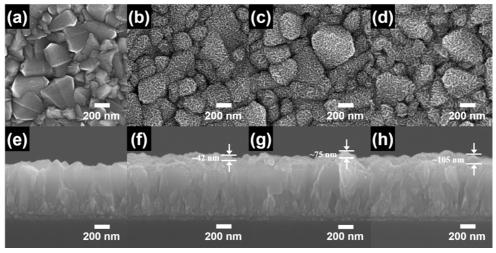


Fig. 2. (a-d) Top-view FESEM images and (e-h) cross-section FESEM images of pure FTO,  $TiO_2$  BL-40 nm,  $TiO_2$  BL-70 nm, and  $TiO_2$  BL-100 nm, respectively.

었음을 입증할 수 있다. 따라서 이러한 차단층 두께의 변 화는 염료감응형 태양전지의 광변환 효율에 영향을 미칠 것이다.

Fig. 3는 pure FTO, TiO<sub>2</sub> BL-40 nm, TiO<sub>2</sub> BL-70 nm 및 TiO<sub>2</sub> BL-100 nm의 OCVD 곡선(Fig. 3(a)) 과 계산된 전자 수명 결과(Fig. 3(b))를 보여준다. OCVD는 동일한 조건으 로 빛을 조사하다 차단하여 시간에 따라 개방회로 내의 개방전압의 감소량을 측정하는 분석법으로 빛이 차단됨에 따라 전자의 추가적인 생산없이 생산되어 있던 전자의 재 결합에 의해 그 수치가 감소하게 되므로 간접적으로 전자 재결합을 측정할 수 있다. Fig. 3(a)에서 보여지듯이,  $TiO_2$ 차단층이 도입된 셀의 개방전압( $V_{OC}$ , open-circuit voltage) 의 감소속도는 TiO2 차단층이 도입되지 않은 셀보다 느리 게 나타난다. 이러한 결과는 셀에서 전자 재결합이 FTO 글라스 위에 도입된 TiO, 차단층에 의해 크게 감소되었음 을 의미한다. 또한 TiO<sub>2</sub> BL-40 nm에서 TiO<sub>2</sub> BL-70 nm까 지는  $V_{\rm OC}$ 의 감소속도가 느려지지만  ${
m TiO_2~BL-100~nm}$ 에서 는 다시 증가하는 거동을 보여준다. 이러한 두꺼운 TiO<sub>2</sub> 차단층에서는 전자 이동 시 TiO<sub>2</sub> 결정내 결함 등과 같은 전자 트랩 사이트의 존재로 인하여 전자가 트래핑 및 디트 래핑 과정이 발생하여  $V_{\rm oc}$ 의 감소속도가 증가하게 되고, 이로 인해 전하의 이동량이 감소하거나 전해질 내 I<sub>7</sub> 및 산화된 염료와의 전자 재결합이 이루어질 가능성이 증가 하게 되어 염료감응형 태양전지의 광변환 효율이 감소하 게 된다[17]. 따라서 모든 샘플의 전자 재결합의 정도를 정량적으로 비교분석하기 위하여 OCVD결과를 바탕으로 염료감응형 태양전지의 전자 수명(%)을 다음 계산식으로 부터 계산하였다[18].

#### $\tau_{\rm n} = -(k_{\rm B}T/e)(dV_{\rm OC}/dt)^{-1}$

위 식에서  $k_{\rm B}$ , T, e 및  $dV_{\rm oc}/dt$ 는 각각 볼츠만 상수, 절대온도, 전하량 및 시간에 따른 개방전압의 미분값을 의미한다. Fig. 3(b)에서 보여지듯이 0.4 V에서의 전자 수명은

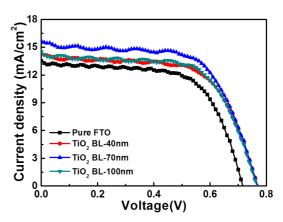


Fig. 4. Voltage-Current density curves obtained from DSSCs assembled with pure FTO, TiO<sub>2</sub> BL-40 nm, TiO<sub>2</sub> BL-70 nm, and TiO<sub>2</sub> BL-100 nm as working electrodes.

pure FTO의 경우 0.05초, TiO<sub>2</sub> BL-40 nm의 경우 1.65초, TiO<sub>2</sub> BL-70 nm의 경우 2.82초, TiO<sub>2</sub> BL-100 nm의 경우 0.9초로 전자 수명이 TiO<sub>2</sub> BL-70 nm까지는 증가하지만 TiO<sub>2</sub> BL-100 nm에서는 다시 감소하는 것을 보여준다. 이는 TiO<sub>2</sub> 차단층의 두께가 증가함에 따라 전자 재결합이 원활하게 감소되다가 과도하게 두꺼운 TiO<sub>2</sub> 차단층에서는 전자 트래핑 증가로 인한 오히려 셀 저항이 크게 증가된 결과로 판단된다. 따라서 TiO<sub>2</sub> 차단층 두께는 염료감응형 태양전지의 전류밀도 및 개방전압에 영향을 주어 광변환효율에 중요한 요소로 작용할 것이다.

Fig. 4는 모든 샘플들로 제조된 염료감응형 태양전지의 전류(current density, J)-전압(voltage, V)의 곡선을 나타내며, 이에 대한 광변환 특성들은 Table 1에 요약하여 나타내었다. 염료감응형 태양전지의 광변환 효율(power conversion efficiency, PCE,  $\eta$ )은 다음의 식을 통하여 계산되었다[2, 3].

$$PCE(\%) = (J_{SC} \times V_{OC} \times FF) / P_{in} \times 100\%$$

위 식에서  $J_{SC}$ (short-circuit photocurrent density), FF(fill

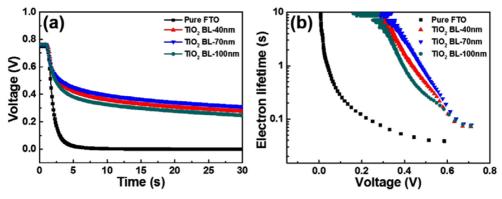


Fig. 3. (a) Open circuit voltage decay curves and (b) electron lifetime obtained from all samples.

Table 1. Photovoltaic performances of DSSCs assembled with all samples.

	$V_{\mathrm{OC}}\left(\mathrm{V}\right)$	$J_{\rm SC}~({\rm mA/cm^2})$	FF (%)	η (%)
pure FTO	$0.72\pm0.02$	13.55±0.37	63.43±0.63	6.16±0.17
TiO <sub>2</sub> BL-40min	$0.77 \pm 0.02$	$14.51\pm0.40$	$63.46 \pm 0.63$	$7.06\pm0.19$
TiO <sub>2</sub> BL-70min	$0.77 \pm 0.02$	$15.67 \pm 0.43$	$62.89 \pm 0.63$	$7.58\pm0.20$
TiO <sub>2</sub> BL-100min	$0.77 \pm 0.02$	$14.32 \pm 0.39$	62.55±0.62	$6.89\pm0.19$

factor) 및  $P_{in}$ (intensity of incident light)는 각각 단락전류 밀도, 충전율 및 조사된 빛의 강도를 의미한다. TiO, 차단 층이 도입된 염료감응형 태양전지(0.77 V)의 경우 pure FTO(0.72 V)보다 향상된 개방전압 값을 보여준다. 일반적 으로 개방전압 특성은 염료감응형 태양전지의 투명전극의 페르미 에너지 준위와 전해질의 산화/환원 준위의 차이에 의해 결정된다. 하지만 염료감응형 태양전지를 구성하고 있는 작업전극과 전해질의 종류가 동일한 경우 개방전압 은 염료감응형 태양전지 내에 존재하는 전하량에 의해 결 정된다[19]. 이러한 이유로 균일한 TiO, 차단층이 도입된 셀에서는 전자 재결합이 방지되어 작업전극 내의 전하량 이 증가하게 되고 이에 따라 투명전극의 페르미 에너지 준위가 상승하게 되어 pure FTO보다 높은 개방전압 특성 을 나타내게 된다. 또한 TiO<sub>2</sub> 차단층에 의해 염료감응형 태양전지 내의 전하량이 증가하게 되어 TiO2 차단층이 도 입된 셀(TiO<sub>2</sub> BL-40 nm의 경우 14.51±0.40 mA/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> BL-70 nm의 경우 15.67±0.43 mA/cm<sup>2</sup>, 및 TiO<sub>2</sub> BL-100 nm 의 경우 14.32±0.39 mA/cm<sup>2</sup>)은 pure FTO(13.55±0.37 mA/ cm²)보다 향상된 전류밀도 값을 나타낸다. 그러나 TiO2 차 단층이 도입된 염료감응형 태양전지 중에서도 TiO2 BL-70 nm까지는 TiO<sub>2</sub> 차단층이 점차 증가함에 따라 전자 재 결합을 효과로 인해 전자이동이 효율적으로 발생되어 전 류밀도가 증가하나, TiO<sub>2</sub> BL-100 nm에서는 전류밀도의 감소가 나타났다. 이는 TiO<sub>2</sub> 차단층의 두께가 증가하여 전 자 재결합이 점차 감소되는 반면, 너무 증가된  $TiO_2$  차단 층의 두께는 순방향으로 이동하는 전자 흐름을 방해하는 저항요소로 작용한 결과로 판단된다[12, 20]. 이에 따라 TiO<sub>2</sub> BL-70 nm에서 가장 높은 광변환 효율(7.58±0.20%) 을 나타낸다. 이는 균일하고 치밀하면서도 최적화된 TiO<sub>2</sub> 차단층 두께( $\sim$ 75 nm)에 의해 향상된  $J_{SC}$  값으로 야기된 결 과로 pure FTO(6.16±0.17%) 대비 ~23.0% 향상된 광변환 효율에 해당한다. 따라서 초음파분무열분해법으로 형성된 TiO2 차단층은 염료감응형 태양전지의 광변환 효율 향상 에 효과적인 증착법으로 제안 될 수 있다.

# 4. 결 론

본 연구에서는 초음파분무열분해법을 이용하여 균일한 TiO<sub>2</sub> 차단층을 제조하였다. 차단층의 두께를 최적화하기

위하여 초음파분무열분해법을 이용한 TiO, 차단층의 증착 시간을 제어하여 0 nm(pure FTO), 42.0±5.2 nm(TiO<sub>2</sub> BL-40 nm), 72.0±6.5 nm(TiO<sub>2</sub> BL-70 nm), 105.1±8.1 nm(TiO<sub>2</sub> BL-100 nm)의 두께의 균일한 TiO, 차단층을 제조하였으 며, 그들의 구조적 및 형상적 특성을 통해 염료감응형 태 양전지의 광변환 효율 향상을 규명하였다. X-선 회절 분 석 결과에서는 TiO, 차단층의 증착시간이 증가함에 따라 TiO2 회절크기가 향상되는 것으로 TiO2 차단층 형성 및 두께증가를 확인하였다. 또한 주사전자현미경 이미지를 통하여 TiO, 차단층의 증착시간이 증가됨에 따라 매끄러 운 FTO 결정 표면 위에 TiO2 나노입자들이 서로 연결되 어 균일하면서 치밀한 TiO<sub>2</sub> 차단층이 형성된 것과 증착시 간에 따라 TiO2 차단층의 두께가 정밀하게 증가하는 것을 확인하였다. 이로 인해TiO, 차단층이 도입된 셀이 TiO,차 단층이 도입되지 않은 셀(pure FTO)보다 긴 전자 수명을 보여 TiO2 차단층이 투명전극과 전해질 간의 계면에서 발 생하는 전자 재결합을 방지하는 것을 입증하였다. 하지만 TiO<sub>2</sub> 차단층의 두께가 너무 두꺼우면 (105.1±8.1 nm) 전자 가 순방향으로 이동하는데 저항으로 작용하여 전자 수명 이 짧아지는 효과를 야기하였다. 결과적으로 72.0±6.5 nm 두께의 균일한 TiO<sub>2</sub> 차단층(TiO<sub>2</sub> BL-70 nm)에서 향상된 광변환 효율(7.58±0.20%)을 나타냈다. 이는 TiO<sub>2</sub> 차단층 의 최적화된 두께로 인해 작업전극 내의 증가한 페르미 에너지 준위에 의한 향상된 개방전압(0.77±0.20 V) 및 증 가된 전자 수명과 효율적인 전자 이동 통로 제공에 의한 높은 전류밀도(15.67±0.43 mA/cm²)에 기인한 것으로 판단 된다. 따라서 초음파분무열분해법을 통한 균일한 Tio 차단 층의 최적화 조건은 염료감응형 태양전지의 효율을 향상 시키기 위한 방법으로 활용이 가능할 것이다.

# 감사의 글

This study was financially supported by the Research Program funded by the Seoul National University of Science and Technology.

#### References

[1] K. H. Ko, Y. C. Lee and Y. J. Jung: J. Colloid Interface

- Sci., 283 (2005) 482.
- [2] H. L. An, H. R. Kang, H. J. Sun, J. H. Han and H. J. Ahn: Korean J. Mater. Res., 25 (2015) 672.
- [3] J. W. Bae, B. R. Koo, H. R. An and H. J. Ahn: Ceram. Int., 41 (2015) 14668.
- [4] L. Jiang, L. Sun, D. Yang, J. Zhang, Y. J. Li, K. Zou and W. Q. Deng: ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (2017) 9576.
- [5] H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, G. Will and P. Liu: Electrochim. Acta, 54 (2009) 1319.
- [6] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang and S. Yanagida: J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 8092.
- [7] J. Bandara and U. W. Pradeep: Thin Solid Films, 517 (2006) 952.
- [8] D. B. Menzies, R. Cervini, Y. B. Cheng and G. P. Simson: J. Sol-Gel Sci. Technol., 32 (2004) 363.
- [9] Z. S. Wang, M. Yanagida, K. Sayama and H. Sugihara: Chem. Mater., 18 (2006) 2912.
- [10] S. Ahmed, A. Du Pasquier, T. Asefa and Dunbar P. Birnie III: Adv. Energy Mater., 1 (2011) 879.
- [11] M. S. Góes, E. Joanni, E. C. Muniz, R. Savu, T. R. Habeck, P. R. Bueno and F. Fabregat-Santiago: J. Phys.

- Chem. C, 116 (2012) 12415.
- [12] S. P. Lim, N. M. Huang, H. N. Lim and M. Mazhar: Ceram. Int., 40 (2014) 8045.
- [13] S. Suresh, G. E. Unni, C. Ni, R. S. Sreedharan, R. R. Krishnan, M. Satyanarayana, M. Shanmugam and V. P. M. Pillai: Appl. Surf. Sci., 419 (2017) 720.
- [14] J. W. Bae, B. R. Koo, T. K. Lee and H. J. Ahn: Korean J. Mater. Res., 27 (2017) 149.
- [15] D. Y. Shin, J. W. Bae, B. R. Koo and H. J. Ahn: Korean J. Mater. Res., 27 (2017) 390.
- [16] J. M. Kim, B. R. Koo, H. J. Ahn and T. K. Lee: Korean J. Mater. Res., 25 (2015) 125.
- [17] L. Li, C. Xu, Y. Zhao, S. Chen and K. J. Ziegler: ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 12824.
- [18] B. R. Koo, D. H. Oh and H. J. Ahn: Appl. Surf. Sci., **433** (2018) 27.
- [19] J. Chen, B. Li, J. Zheng, J. Zhao, H. Jing and Z. Zhu: Electrochim. Acta, **56** (2011) 4624.
- [20] X. Sun, Q. Zhang, Y. Liu, N. Huang, P. Sun, T. Peng, T. Peng and X. Z. Zhao: Electrochim. Acta, 129 (2014) 276.