Korean Chem. Eng. Res., Vol. 49, No. 2, April, 2011, pp. 175-180

혼성반도체로 제조된 염료감응형 태양전지의 전기화학적 특성

이성규 · 정의경 · 임지선 · 이영석†

충남대학교 정밀응용화학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
(2010년 9월 13일 접수, 2010년 10월 6일 채택)

Electrochemical Characterization of Hybrid Semiconductor-Based Dye-Sensitized Solar Cells

Sung Kyu Lee, Euigyung Jeong, Ji Sun Im and Young-Seak Lee†

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, BK21-E²M, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 13 September 2010; accepted 6 October 2010)

요 약

본 연구에서는, 전자의 재결합을 감소시켜 염료 감응형 태양전지의 효율을 향상시키고자 다른 에너지 준위를 갖는 TiO_2와 V_2O_5을 혼합하여 TiO_2/V_2O_5 혼성반도체를 제조하였다. 또한 제조된 TiO_2/V_2O_5 혼성반도체는 페인트 쉐이커를 이용하여 회쇄 후 염료 감응형 태양전지의 제조 및 전기화학적 특성 평가를 함으로써 V_2O_5 혼합 및 회쇄 효과가 전지효율에 미치는 영향을 고찰하였다. I-V 곡선을 통하여 측정된 염료 감응형 태양전지의 효율은 V_2O_5 혼합 및 회쇄 효과에 의하여 2.9에서 5.7%로, TiO_2 염료 감응형 태양전지에 비하여 약 2배 증가하였다. 이러한 결과는 TiO_2의 전도대보다 낮은 전도대를 갖는 V_2O_5의 도입으로 효과적으로 전자를 FTO 유리에 전달하여, 전자가 염료 및 전해질과의 재결합을 감소하게 되어 에너지 전환효율이 증가된 것으로 여겨 진다. 또한, 임피던스 결과도 회쇄된 TiO_2/V_2O_5 혼성반도체의 효과를 나타내는 TiO_2/염료/전해질 계면의 저항감소를 보여 주었다.

Abstract – In this study, the TiO_2/V_2O_5 hybrid semiconductors were prepared by mixing TiO_2 and V_2O_5, and a subsequent smash process to reduce the recombination of electron and improve the efficiency of solar cells. Dye-sensitized solar cells were constructed using the resultant hybrid semiconductor, and their electrochemical properties were also investigated. The photocurrent-voltage curve obtained with the cells indicated a significant increase in the efficiency from 2.9 to 5.7% by the factor of 2 compared to the result obtained only with TiO_2. It is believed that the introduction of V_2O_5 effectively transport electrons in the TiO_2 conduction band to FTO glass and suppress recombination with the dye and/or the electrolyte, thus yielding an efficient performance of the dye sensitized solar cell. The impedance values also indicated a decrease of resistance in the interface of TiO_2/dye/electrolyte supporting the constructive contributions of the smashed TiO_2/V_2O_5 hybrid semiconductors for the efficiency.

Key words: TiO_2, V_2O_5, Smash, Energy Conversion Efficiency, Dye-Sensitized Solar Cell

1. 서 론

미래의 대체에너지를 위하여 많은 연구들이 진행되는 가운데 태양전지는 친환경적이고 무한한 태양에너지를 이용할 수 있다는 점에서 관심이 집중되고 있다. 태양전지의 한 종류인 염료 감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)는 1991년 O'Regan과 Gratzel에 의해 소개된 것으로 기존 실리콘 태양전지에 비해 저렴한 제조 비용과 제조의 용이성, 긴 재생 수명, 다양한 응용이 가능하다는 장점을 가지고 있다[1-3]. 이러한 장점을 가진 DSSC는 일반적으로 광전극(photoelectrode), 상대전극(counter electrode), 염료(sensitizer) 및 전해질(electrolyte)로 구성되어 있다. 이 중 다공질 막의 형태로 존재하는 광전극은 주로 TiO_2가 이용되고 있지만 SnO_2, ZnO, Fe_2O_3와 같은 넓은 밴드갭을 갖는 전이금속 산화물로도 구성될 수 있다[4-6]. 광전극 표면에 흡착되어 있는 염료가 태양광을 흡수하면 염료 속의 전자가 채워지지 않은 상위 준위(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO로 여기되고 이때 전자가 빠져나간 하위 준위(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)의 빈자리는 전해질 속의 산화된 요오드 이온이 전자를 제공하여 다시 채워진다. 염료에 전자를 제공한 이온은 산화되어 광전극으로 이동하여 전자를 제공받게 된다. 상대전극은 전해질 속에 있는 이온의 환원 반응의 촉매로 작용하여 전해질 속의 이온에 전자를 제공해준다[7-9]. 이러한 원리로 구동이 되는 DSSC

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: youngslee@cnu.ac.kr
‡이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

는 현재 상용화되기에는 에너지 전환효율(energy conversion efficiency)이 낮다는 문제가 있다. 에너지 전환효율이 낮은 이유는 염료에 도달하는 태양광 손실 및 발생된 전자 이동의 어려움 등 여러 가지 이유가 존재하나 가장 큰 문제는 전달되는 전자와 염료 및 전해질과의 재결합(recombination) 문제이다. 재결합 문제는 여기된 전자가 반도체 층으로 주입되는 속도와 반도체 층을 통과하는 속도의 차로 인하여 발생하게 된다. 여기된 전자가 반도체 층으로 주입되는 속도는 나노 초(nano second)로 상당히 빠른 반면에 반도체 층을 통과하는 속도는 밀리 초(milli second)로 상대적으로 느리기 때문에 반도체 층을 통과하지 못하는 일부 전자는 다시 전해액 속의 산화된 I_3^- 이온과 재결합 하거나 염료의 광전자를 여기시킨 정공으로 재결합하는 문제가 발생하게 된다[10-14]. 이러한 재결합 문제로 인하여 DSSC의 전체적인 전류 생산량이 감소되고 에너지 전환효율이 낮아진다. 또한 재결합 현상은 전지의 장기적 안정성에도 영향을 주기 때문에 이를 해결하려는 연구가 진행되고 있다[15].

본 연구에서는 서로 다른 에너지 준위를 갖는 TiO_2와 V_2O_5을 이용하여 전자의 재결합 현상을 감소시키고 전지의 효율을 향상시키고자, TiO_2/V_2O_5 혼성 반도체를 제조하였다. 또한 제조된 TiO_2/V_2O_5 혼성 반도체는 페인트 쉐이커를 이용하여 회쇄 후 전지 제조 및 특성평가를 함으로써 TiO_2/V_2O_5 혼성 반도체 및 회쇄 효과가 태양전지 효율에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2-1. 전극용 페이스트 제조

증류수 25 ml에 TiO_2(아나타아제, 99.7%, Aldrich co.) 5.0 g과 V_2O_5(99%, Junsei) 1.8 g을 혼합 후 TiO_2와 V_2O_5의 효과적인 결합을 위하여 질소분위기에서 1시간 동안 600 ºC로 열처리하였다. TiO_2/V_2O_5의 혼합비율은 사전기초실험을 통하여 최적의 효율 향상을 보였기에 선정하였고, 보다 자세한 설명은 본 논문의 결과 및 고찰 (3.4 부분)에 서술하였다. 본 연구에서는 비교 실험을 위하여 순수 TiO_2와 V_2O_5가 혼합된 TiO_2를 RT, VOT으로 각각 명명하였다. 또한, 제조된 VOT를 20분 동안 페인트 쉐이커를 이용하여 회쇄하였고 이를 S-VOT으로 명명하였다. 상기 제조된 RT, VOT 및 S-VOT 각각 2 g을 7 wt%의 PEG(poly ethylene glycol, molecular weight (Mw): 30,000) 수용액 7 ml와 Ethanol 5 ml, Terpienol 0.5 ml의 혼합액에 넣고 80 ºC에서 교반시켜 RT, VOT 및 S-VOT 페이스트를 제조하였다.

2-2. 광전극 및 상대전극 제조

광전극을 제조하기 위하여 상기 방법으로 제조된 각각의 페이스트를 2-propanol, ethanol, 증류수로 연속 세척된 FTO glass(fluorine doped tin oxide, Solaronix)위에 스크린 프린팅법으로 15 μm의 두께, 1 cm × 1 cm의 면적으로 코팅하였다. 페이스트가 코팅 된 FTO glass는 1시간 동안 70 ºC 오븐에서 건조 후 공기분위기에서 30분 동안 450 ºC로 열처리되었다. 염료 흡착은 70 mg의 염료(Ruthenium535-bis TBA, Solaronix)와 acetonitrile 25 ml, r-butyrolactone 25 ml의 혼합으로 제조된 염료액에 광전극을 담지 시켜 40 ºC를 유지하면서 24시간 동안 진행되었고, 그 후 염료 흡착된 광전극은 상온에서 건조되었다.

상대전극은 Pt 페이스트(Pt-1, DYESOL)를 구입하여 광전극과 동일한 방법으로 제조되었다. 셀 조립 후 전해액을 넣어 주기 위하여 상대전극에 작은 구멍을 전극의 양 끝에 뚫어주었다.

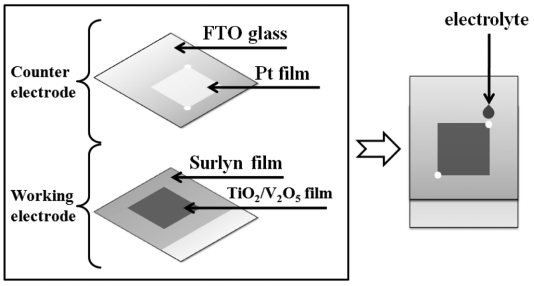

Fig. 1. Fabrication diagram of manufactured DSSC.

2-3. DSSC 셀 조립

제조된 광전극과 상대전극은 Surlyn (SX1170-25PF, Solaronix) 필름을 이용하여 100 ºC 오븐에서 4분 정도 열처리함으로써 두 전극을 접착하였다. 전해액(AN-50, Solaronix)은 전극 접착 후 상대전극에 뚫었던 작은 구멍을 통하여 넣어주고 작은 구멍은 박막유리와 surlyn 필름으로 막았다. 상기 방법으로 제조된 DSSC 셀의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-4. 제조된 DSSC의 특성 평가

X-ray Diffraction(XRD, D/MAX-2200 Ultima/PC, Rigaku, Japan)을 통하여 TiO_2 및 혼합된 V_2O_5의 구조 특성 평가를 하였고, 제조된 광전극의 입자 크기 분포 및 표면 형상 분석은 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM, Hitachi, S-5500)와 Laser Scattering Particle Size Analyzer(HELOS/RODOS & SUCELL, Sympatec GmbH co. Germany)을 통하여 분석하였다. 제조된 DSSC의 광 전기화학적인 특성 평가는 100 mW/cm^2, AM 1.5의 조건으로 Solar Simulator (Peccell Technologies, PEC-L11) 및 Photocurrent-Voltage(I-V) Curve Analyzer(Peccell Technologies, Inc., PECK2400-N, version 2.1)를 이용하여 I-V 곡선을 나타냈고, I-V 곡선을 통하여 에너지 전환효율을 계산하였다. 또한 DSSC 내부에서 일어나는 각 계면간의 저항 분석은 Electrochemical Work Station(ZAHNER, IM6ex, 10 mHz-100 kHz)을 이용하여 해석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. V_2O_5가 첨가된 TiO_2의 구조적 특성 평가

V_2O_5가 첨가된 TiO_2의 구조적 특성 평가는 XRD 분석을 통하여 조사하였고, Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에 나타낸 RT 샘플의 XRD 분석 결과는 전형적인 아나타아제 타입의 TiO_2(JCPDS card No. 21-1272) peak이 존재함을 확인하였다. S-VOT 샘플(Fig. 2(b))의 XRD 분석 결과는 아나타아제 타입의 TiO_2 peak과 함께 V_2O_5 (JCPDS card No. 9-387) peak을 확인함으로써 TiO_2와 V_2O_5가 혼재하고 있음을 확인하였다.

3-2. V_2O_5 혼합 및 회쇄된 광전극 재료의 입자 분포 및 표면 형상 분석

V_2O_5 혼합 및 회쇄 된 광전극 재료의 입자 분포를 알아보고자 제조된 RT, VOT 그리고 S-VOT의 입도 분석을 하였고, 이를 Fig. 3에

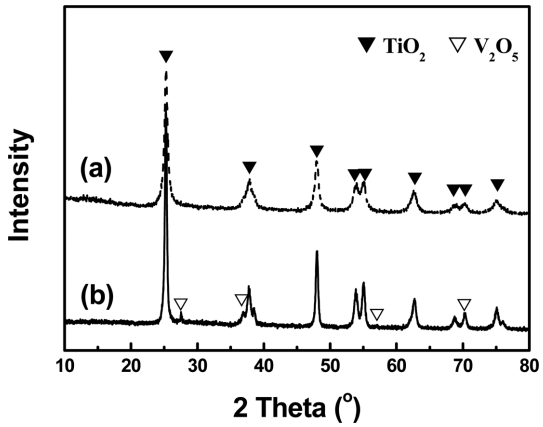

Fig. 2. XRD analysis (a) RT, (b) S-VOT.

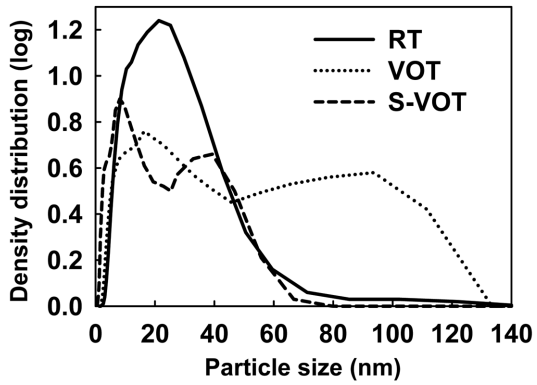

Fig. 3. Particle size distribution of RT, VOT and S-VOT samples.

나타내었다. RT와 VOT의 결과를 비교하였을 때 VOT가 RT에 비하여 보다 큰 입자 크기 분포를 갖는데, 이와 같은 결과는 TiO_2와 V_2O_5가 결합됨으로써 큰 입자 크기 분포를 갖는 것으로 생각된다. 반면에, 회쇄된 S-VOT은 VOT와 비교하였을 때 보다 작은 입자 크기 분포를 확인할 수 있었다. 입자 크기는 Fig. 4에 나타낸 FE-SEM 분석을 통해서도 알 수 있다. Fig. 4(a)에 나타낸 RT은 36±5 nm의 입자 크기를 갖고 있으며, 작은 입자들이 뭉쳐진 입자덩어리를 확인할 수 있었다. VOT(Fig. 4(b))는 RT의 입자 크기보다 증가한 46±4 nm의 입자 크기를 확인하였다. S-VOT(Fig. 4(c))는 41±4 nm의 입자 크기

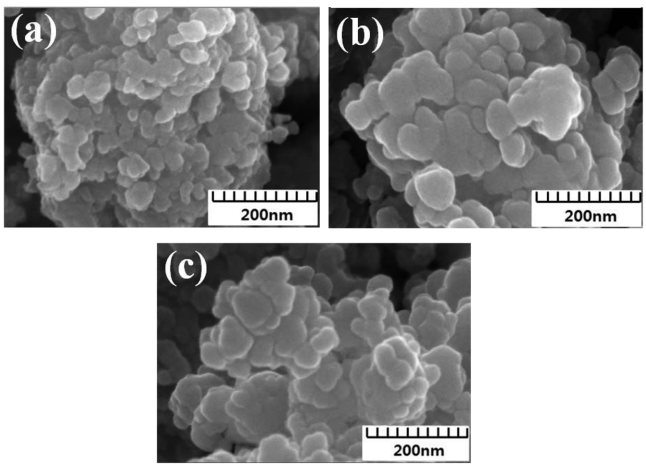

Fig. 4. FE-SEM images (a) RT, (b) VOT, (c) S-VOT.

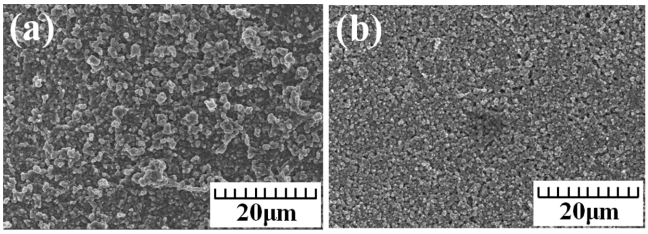

Fig. 5. FE-SEM images of photoelectrode coated VOT (a) and S-VOT (b).

를 확인하였고, VOT와 비교하여 입자 크기가 약간 감소한 것을 확인하였다. 이와 같은 결과는 회쇄에 따른 효과로 입자의 크기가 감소한 것으로 여겨지며, 회쇄 효과는 입자 크기뿐만 아니라 입자덩어리의 크기도 감소하였음을 알 수 있었다. 회쇄에 따른 전극 표면의 코팅 차이점을 알아보기 위하여 VOT와 S-VOT로 각각 코팅된 전극의 FE-SEM 분석을 하였고, 이를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 VOT로 코팅된 전극으로 1,000±600 nm의 크기를 갖는 입자덩어리를 확인할 수 있었고, 이러한 입자덩어리들이 전극 표면에 불규칙하게 분산됨으로써 전극 표면에 코팅이 불균일하게 되어 있음을 확인하였다. 반면에 Fig. 5(b)에 나타낸 S-VOT로 코팅된 전극은 500± 100 nm 크기의 비교적 작은 입자덩어리와 균일하게 코팅되었음을 확인할 수 있었다. FE-SEM 분석을 통하여 알 수 있듯이 회쇄 과정을 거치면서 TiO_2/V_2O_5 혼성반도체 입자 및 입자덩어리의 크기가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 염료 및 전해질과의 접촉면적이 증가되고 전지 효율이 향상될 것으로 생각된다.

3-3. V_2O_5 혼합 및 회쇄된 DSSC의 전기화학적 특성 평가

V_2O_5 혼합 및 회쇄된 TiO_2로 제조된 DSSC는 전기화학적 특성 평가를 통하여 I-V 곡선을 나타내고, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 개로전압(V_{oc})과 단락전류(I_{sc})는 각각 I=0 mA와 V=0 V일 때 측정된 값이고, 측정된 I-V 곡선에서 최대전력(P_{max})을 가질 때의 전압과 전류를 최대전압(V_{max})와 최대전류(I_{max})라고 한다. 최대전력(P_{max})은 다음 식으로 계산할 수 있다[16-19].

$$P = V \times I \quad (1)$$

또한, Fill factor(FF)과 효율(η)는 다음 식으로 계산할 수 있다.

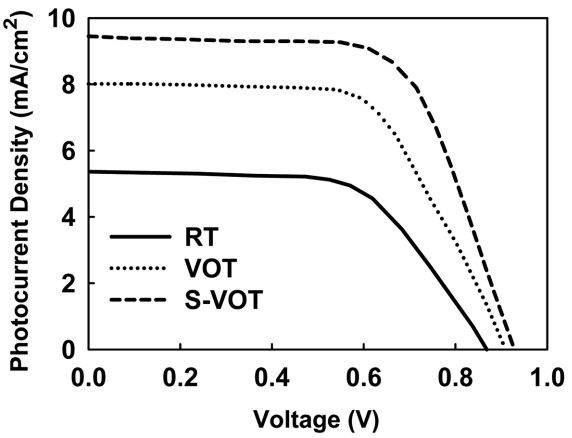

Fig. 6. I-V curve characteristics of manufactured DSSC.

Table 1. Performance parameters of DSSC with V_2O_5 additive and size reduction

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm^2)	V_{max} (V)	I_{max} (mA/cm^2)	FF	η (%)
RT	0.87	5.48	0.62	4.62	0.60	2.86
VOT	0.91	8.02	0.60	7.57	0.62	4.52
S-VOT	0.93	9.45	0.66	8.67	0.65	5.71

$$FF = (V_{max} \times I_{max}) / (V_{oc} \times I_{sc}) \quad (2)$$

$$\eta(\%) = [(V_{oc} \times I_{sc} \times FF) / (P_{in} \times S)] \times 100(\%) \quad (3)$$

식 (3)에서 P_{in}, S는 각각 조사된 빛 세기(100 mW/cm^2)와 제조된 전극의 면적(1 cm^2)를 나타낸다. Fig. 6으로부터 식 (2), (3)을 이용하여 계산된 값을 Table 1에 나타내었다.

제조된 샘플의 V_{oc} 값은 큰 변화를 보이지 않지만 V_2O_5 혼합 및 회쇄를 함으로써 약간 증가하였다. 반면에 I_{sc} 값은 RT, VOT 및 S-VOT가 각각 5.48 mA/cm^{2}에서 8.02 mA/cm^2, 9.45 mA/cm^{2}로 크게 증가하였고, RT에 비해 S-VOT는 약 2배 증가하였다. I_{sc}의 증가는 FF 및 효율 증가에 영향을 주는데 계산된 FF의 값은 RT, VOT 및 S-VOT가 각각 0.60, 0.62 그리고 0.66으로 점차 증가하였고, 효율은 2.86, 4.52 그리고 5.74%로 증가하였다.

3-4. V_2O_5 혼합 및 회쇄된 TiO_2을 이용한 DSSC의 메커니즘

V_2O_5 혼합 및 회쇄된 TiO_2로 제조된 DSSC의 메커니즘을 Fig. 7에 나타내 보았다. 일반적인 DSSC는 Fig. 7(a)-1과 (a)-2에 나타낸 것처럼 반도체 산화물 표면에 흡착된 염료가 태양광을 흡수하면 염료의 HOMO에서 LUMO로 전자가 여기되고 반응 ①과 같이 TiO_2로의 전도대(conduction band, CB)로 전달된다. 전달된 전자는 반응 ②와 같이 TiO_2를 통과하여 FTO glass로 전달된다[20-22]. 이 과정에서 전달된 전자는 TiO_2에 주입되는 속도 및 통과하는 속도의 차이로 인하여 모든 전자가 TiO_2을 통과하는 것이 아니라 일부 통과하고 나머지 전자는 반응 ③와 같이 염료 및 전해질과 재결합된다. 재결합된 전자로 인하여 전체적인 전류 양은 감소되고 효율도 떨어지게 된다.

본 실험을 통하여 제조된 DSSC의 메커니즘을 Fig. 7(b)-1와 (b)-2에 나타내었다. 제조된 DSSC의 메커니즘은 TiO_2와 V_2O_5의 에너지 준위 차로 인하여 (b)-2의 반응 ④와 같이 재결합된 전자가 TiO_2의 전도대보다 낮은 V_2O_5의 전도대를 통하여 전달되면서 염료 및 전해질과의 재결합현상을 감소시켜 효율이 증가될 것으로 기대된다. TiO_2와 V_2O_5의 혼합에 있어서 V_2O_5가 적게 혼합될 경우에는 V_2O_5 혼합에 따른 전자의 재결합현상 감소를 기대할 수 없고, V_2O_5가 과량으로 혼합될 경우에는 많은 전자는 TiO_2의 전도대가 아닌 V_2O_5의 전도대로 전달된다. V_2O_5의 전도대로 전자가 전달되면 메커니즘을 통하여 알 수 있듯이 V_2O_5의 전도대는 TiO_2의 전도대보다 낮은 위치에 존재하기 때문에 전체적인 전지의 효율은 낮아지게 된다. 또한 (b)-2에 나타낸 것처럼 회쇄를 함으로써 TiO_2/V_2O_5 혼성반도체는 염료 및 전해질과의 접촉면적이 증가되어 계면에서 이루어지는 전자 전달이 향상될 것으로 기대된다. 이와 같은 메커니즘을 통하여 제조된 DSSC의 효율 증가를 설명할 수 있다.

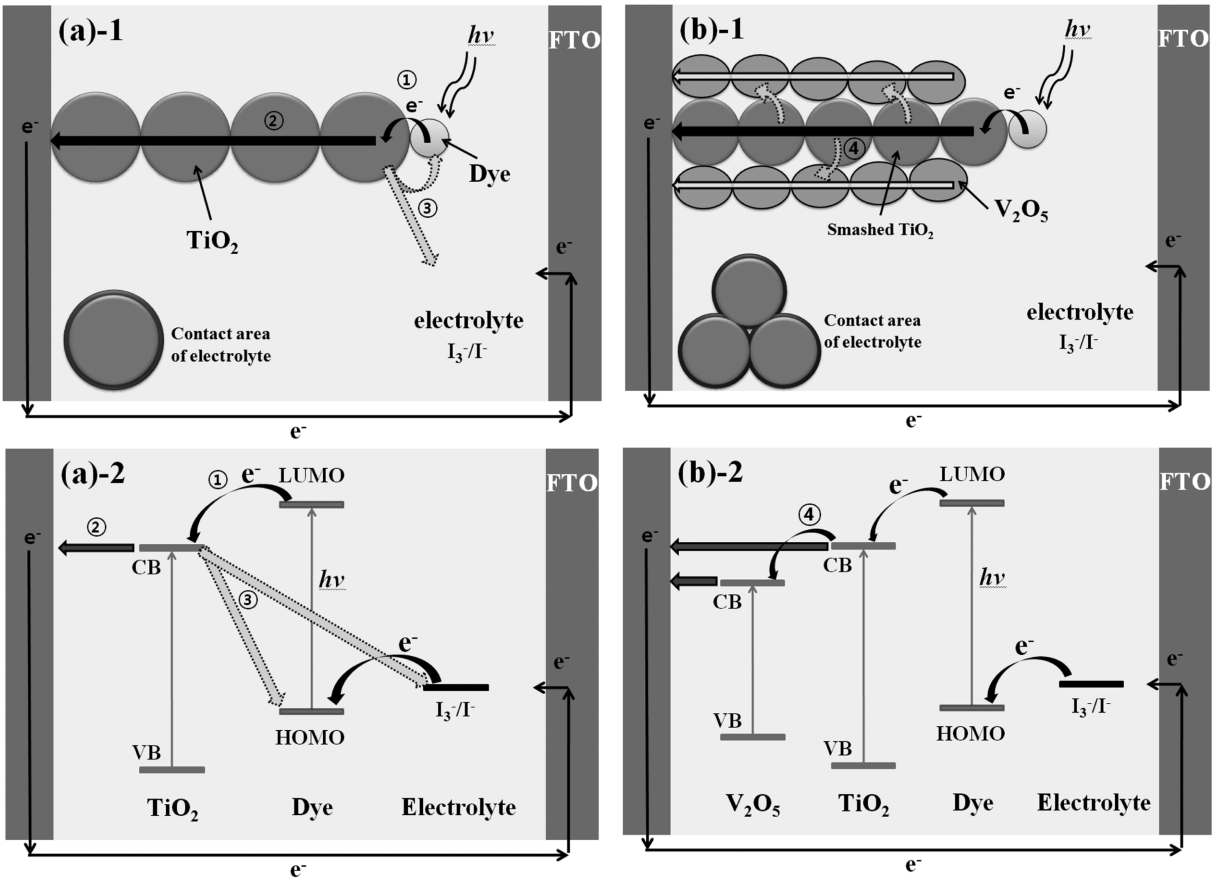

Fig. 7. Mechanism of improved efficiency of manufactured DSSC (a)-1, (a)-2: RT, (b)-1, (b)-2: S-VOT.

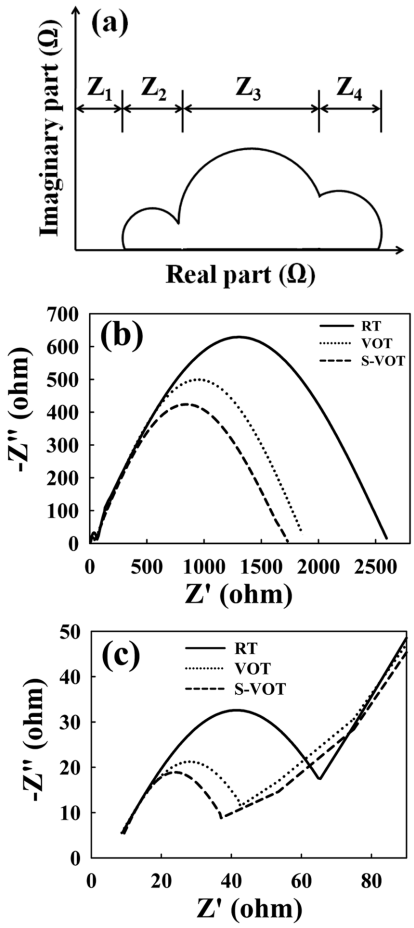

Fig. 8. Impedance analysis results of manufactured DSSC (a) Nyquist diagrams, (b) middle frequency range, (c) high frequency range.

3-5. 임피던스를 통한 제조된 DSSC의 내부 저항 변화 분석

본 실험에 의해 제조된 DSSC 내부 저항 변화를 알아보기 위하여 임피던스를 측정하였다. 일반적으로 DSSC의 임피던스는 Fig. 8(a)에 나타낸 것처럼 전체 주파수 영역에 대하여 3 개의 반원으로 나타낼 수 있다. 전체 주파수 영역에서 1MHz 이상의 영역(Z_1)은 FTO glass의 표면저항 값이고 고주파 영역(100Hz~1MHz, Z_2)에서 나타나는 첫 번째 반원은 상대전극에서의 전하수송, 중간 주파수 영역(1~100 Hz, Z_3)에서 나타나는 두 번째 반원은 TiO_2/염료/전해질 계면에서의 전자 이동, 마지막 저 주파수 영역(10 mHz~1 Hz, Z_4)에서 나타나는 세 번째 반원은 전해질 내의 I^-/I_3^-의 이동에 관한 내부 저항 값이다[23-25]. 본 실험 조건으로 제조된 DSSC의 임피던스 측정 결과, 저 주파수 영역에서 나타나는 세 번째 반원은 나타나지 않고 고주파 영역 및 중간 주파수 영역에서의 반원만 보여지는데 이와 같은 결과는 제조된 DSSC 전극간의 공간이 너무 작기 때문에 저 주파수 영역에서의 측정이 용이하지 않기 때문으로 생각된다[26]. 본 실험에서 사용한 전해질은 모두 동일하고 본 연구의 목적에 큰 영향을 주지 않기 때문에 저 주파수 영역은 본 논문에서 고려하지 않았다. Fig. 8(b)는 측정된 DSSC의 중간 주파수 영역을 나타낸 임피던스 결과이다. 측정된 RT와 VOT의 저항 값, 즉 반원의 크기를 비교하면 RT에 비하여 VOT의 반원 크기가 감소하였음을 확인하였다. 이는 V_2O_5의 첨가에 의한 효과로써 V_2O_5를 첨가함으로써 전자의 재결합현상을 감소시켜 전달되는 전자의 양, 즉 전지내의 전자이동이 증가되기 때문에 TiO_2/염료/전해질 계면에서의 저항이 감소된 것으로 여겨진다. 또한 S-VOT의 반원 크기는 VOT에 비하여 보다 감소하였는데, 이는 회쇄에 따른 효과로써 염료 및 전해질과의 접촉면적이 향상되어 S-VOT의 반원 크기가 감소한 것으로 여겨진다. Fig. 8(c)에 나타낸 고주파 영역에서도 RT에 비해 VOT 및 S-VOT의 반원 크기가 감소하였는데, Fig. 8(b)에서 설명했듯이 V_2O_5 혼합 및 회쇄 효과로 인하여 전자의 재결합현상 감소 및 염료/전해질과의 접촉면적 향상으로 상대전극에서의 저항 감소에 영향을 준 것으로 생각된다.

4. 결 론

V_2O_5와 TiO_2의 혼합 및 회쇄 과정으로부터 제조된 광전극은 TiO_2의 CB보다 낮은 CB를 갖는 V_2O_5를 혼합함으로써 태양광을 흡수하여 여기 된 전자가 염료 및 전해질과 재결합되기 전에 V_2O_5의 CB를 통하여 보다 효율적으로 FTO 유리로 전달되었다. 이로 인하여 전자의 재결합 현상이 감소되고, 이러한 재결합 현상의 감소로 전체 에너지 전환 효율이 증가되었다. 또한 회쇄된 TiO_2는 염료 및 전해질과의 접촉면적이 증가되어 계면에서의 전자 전달이 향상되었음을 임피던스 결과로부터 확인할 수 있었다. 본 실험에서 제조된 DSSC의 효율은 V_2O_5의 첨가 및 회쇄 효과로 인하여 2.8에서 5.7%로 약 2배 증가하였다.

참고문헌

1. Kim, G. S., Kim, Y. S., Kim, H. I., Seo, H. K., Yang, O. B. and Shi, H. S., "The Preparation and Property of Dye-sensitized solar cells using TiO_2," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **44**(2), 179-186(2006).
2. Nissfolk, J., Fredin, K., Simiyu, J., Hggman, L., Hagfeldt, A. and Boschloom, G., "Interpretation of Small-modulation Photocurrent Transients in Dye-sensitized Solar Cells : A Film Thickness Study," *J. Electroanal. Chem.*, **646**(1-2), 91-99(2010).
3. Kashyout, A. B., Soliman, M. and Fathy, M., "Effect of Preparation Parameters on the Properties of TiO_2 Nanoparticles for Dye-sensitized Solar Cells," *Renew. Energy*, **35**(12), 2914-2920 (2010).
4. Lee, D. Y. and Chung, C. W., "Effect of Indium Zinc Oxide Transparent Electrode on Power Conversion Efficiency of Flexible Dye-Sensitized Solar Cells," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 105-110(2009).
5. Park, N. G., "Light Management in Dye-sensitized Solar Cell," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 375-384(2010).
6. Chen, H. W., Hsu, C. Y., Chen, J. G., Lee, K. M., Wang, C. C., Huang, K. C. and Ho, K. C., "Plastic Dye-sensitized Photo-supercapacitor Using Electrophoretic Deposition and Compression Methods," *J. Power Sources*, **195**(18), 6225-6231(2010).
7. Yang, C. H., Chen, H. L., Chen, C. P., Liao, S. H., Hsiao, H. A., Chuang, Y. Y., Hsu, H. S., Wang, T. L., Shieh, Y. T., Lin, L. Y. and Tsai, Y. C., "Electrochemical Polymerization Effects of Triphenylamine-based Dye on TiO_2 Photoelectrodes in Dye-sensitized Solar Cells," *J. Electroanal. Chem.*, **631**(1-2), 43-51(2009).
8. Waita, S. M., Aduda, B. O., Mwabora, J. M., Granqvist, C. G., Lindquist, S. E., Niklasson, G. A., Hagfeldt, A. and Boschloo, G., "Electron Transport and Recombination in Dye-sensitized Solar

Cells Fabricated From Obliquely Sputter Deposited and Thermally Annealed TiO_2 Films," *J. Electroanal. Chem.*, **605**(2), 151-156(2007).
9. Dhungel, S. K. and Park, J. G., "Optimization of Paste Formulation for TiO_2 Nanoparticles with Wide Range of Size Distribution For Its Application in Dye-sensitized Solar Cells," *Renew. Energy*, **35**(12), 2776-2780(2010).
10. Yoo, B., Kim, K. J., Bang, S. Y., Ko, M. J., Kim, K. and Park, N. G., "Chemically Deposited Blocking Layers on FTO Substrates : Effect of Precursor Concentration on Photovoltaic Performance of Dye-sensitized Solar Cells," *J. Electroanal. Chem.*, **638**(1), 161-166(2010).
11. Paulsson, H., Kloo, L., Hagfeldt, A. and Boschloo, G., "Electron Transport and Recombination in Dye-sensitized Solar Cells with Ionic Liquid Electrolytes," *J. Electroanal. Chem.*, **586**(1), 56-61 (2006).
12. Parvez, M. K., Yoo, G. M., Kim, J. H., Ko, M. J. and Kim, S. R., "Comparative Study of Plasma and Ion-beam Treatment to Reduce the Oxygen Vacancies in TiO_2 and Recombination Reactions in Dye-sensitized Solar Cells," *Chem. Phys. Lett.*, **495**(1-3), 69-72(2010).
13. Villanueva, C. J., Oskam, G. and Anta, J. A., "A Simple Numerical Model for the Charge Transport and Recombination Properties of Dye-sensitized Solar Cells : A Comparison of Transport-limited and Transfer-limited Recombination," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**(1), 45-50(2010).
14. Meng, L., Ren, T. and Li, C., "The Control of the Diameter of the Nanorods Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering and the Applications for DSSC," *Appl. Surf. Sci.*, **256**(11), 3676-3682 (2010).
15. Hwang, K. J., Yoo, S. J., Jung, S. H., Kim, S. I. and Lee, J. W., "Preparation of Al_2O_3-coated TiO_2 Electrode for Recombination Blocking of Photoelectron in Dye-Sensitized Solar Cells," *Appl. Chem. Eng.*, **21**(2), 162-168(2010).
16. Lee, Y. and Kang, M., "The Optical Properties of Nanoporous Structured Titanium Dioxide and the Photovoltaic Efficiency on DSSC," *Mater. Chem. Phys.*, **122**(1), 284-289(2010).
17. Wu, J., Xie, G., Lin, J., Lan, Z., Huang, M. and Huang, Y., "Enhancing Photoelectrical Performance of Dye-sensitized Solar Cell by Doping with Europium-doped Yttria Rare-earth Oxide," *J. Power Sources*, **195**(19), 6937-6940(2010).
18. Tang, Z., Wu, J., Li, Q., Lan, Z., Fan, L., Lin, J. and Huang, M., "The preparation of Poly(glycidyl acrylate) Polypyrrole Gel-electrolyte and Its Application in Dye-sensitized Solar Cells," *Electrochim. Acta*, **55**(17), 4883-4888(2010).
19. Lee, Y., Chae, J. and Kang, M., "Comparison of the Photovoltaic Efficiency on DSSC for Nanometer Sized TiO_2 Using a Conventional Sol-gel and Solvothermal Methods," *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**(4), 609-617(2010).
20. Lu, L., Li, R., Fan, K. and Peng, T., "Effects of Annealing Conditions on the Photoelectrochemical Properties of Dye-sensitized Solar Cells Made with ZnO Nanoparticles," *Sol. Energy*, **84**(5), 844-853(2010).
21. Chou, C. S., Yang, R. Y., Yeh, C. K. and Lin, Y. J., "Preparation of TiO_2/Nano-metal Composite Particles and Their Applications in Dye-sensitized Solar Cells," *Powder Technol.*, **194**(1-2), 95-105(2009).
22. Dupuy, L., Haller, S., Rousset, J., Donsanti, F., Guillemoles, J. F., Lincot, D. and Decker, F., "Impedance Measurements of Nanoporosity in Electrodeposited ZnO Films for DSSC," *Electrochem. Commun.*, **12**(5), 697-699(2010).
23. Mikroyannidis, J. A., Stylianakis, M. M., Roy, M. S., Suresh, P. and Sharma, G. D., "Synthesis, Photophysics of Two New Perylene Bisimides and Their Photovoltaic Performances in Quasi Solid State Dye-sensitized Solar Cells," *J. Power Sources*, **194**(2), 1171-1179(2009).
24. Gagliardi, S., Giorgi, L., Giorgi, R., Lisi, N., Makris, T. D., Salernitano, E. and Rufoloni, A., "Impedance Analysis of Nanocarbon DSSC Electrodes," *Superlattices Microstruct.*, **46**(1-2), 205-208(2009).
25. Kim, H. J., Lee, J. G., Seo, H., Son, M. K., Kim, J. K., Prabakar, K. and Shin, I., "Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis on the Dye-sensized Solar Cell with Different TiO_2 thicknesses," *Trans. KIEE.* **58**(12), 2425-2430(2009).
26. Lin, L. Y., Lee, C. P., Vittal, R. and Ho, K. C., "Selective Conditions for the Fabrication of a Flexible Dye-sensitized Solar Cell with Ti/TiO_2 Photoanode," *J. Power Sources*, **195**(13), 4344-4349 (2010).