

상대전극 제작 방식에 따른 염료감응형 태양전지 특성 비교 연구

손민규*, 서현웅*, 신인영*, 김진경*, 홍지태*, 채원웅*, 김희제*
부산대학교*

A comparative study on the characteristics of the dye-sensitized solar cell with different methods of manufacturing the counter electrode

Min-Kyu Son*, Hyunwoong Seo*, In-Young Shin*, Jin-Kyoung Kim*, Ji-Tae Hong*, Won-Yong Chae*, Hee-Je Kim*
Pusan National University*

Abstract - Dye-sensitized solar cell (DSC) consists of photo electrode, counter electrode and electrolyte. Photo electrode has titanium oxide layer with dye molecule to create electrons. And counter electrode is made of one layer that has catalytic ability for redox system such as the iodide/triiodide couple. Most DSC researchers use platinum as catalyst on counter electrode because platinum has good catalytic ability and conductivity. Platinum is doped on fluorine-doped tin oxide glass with different methods such as sputtering method, electrochemical method and so on. In this paper, we deposit platinum on counter electrode glass with two methods. One is the radio frequency (RF) sputtering method and the other is the chemical method with heating treatment. Finally, we compare the photovoltaic characteristics of DSCs that are assembled using two different counter electrodes.

1. 서 론

염료감응형 태양전지(Dye-sensitized Solar Cell : DSC)는 1991년 스위스 EPFL의 Michael Gratzel 교수에 의해 개발된 이후 많은 연구가 진행되어 왔으며 저가의 발전단가와 다양한 응용성을 바탕으로 실리콘 태양전지를 대체할 강력한 대안으로 주목받고 있는 차세대 태양전지이다[1]. 현재까지의 연구에서 기록한 DSC의 최고 효율은 Gratzel 교수팀의 11.6%이지만 아직 대부분의 경우는 상용화가 어려운 낮은 효율을 보이고 있어 효율 상상을 위한 연구가 많이 진행되고 있다. DSC 효율 상상을 위한 연구는 크게 빛을 받아 들어 전자를 내놓는 염료, 전도대의 Band gap 에너지를 이용하여 전자를 이동시키는 TiO₂ 산화물, 전자를 외부로 이동시키는 투명전극, 산화·환원 반응을 활용한 전해질 및 상대전극에 관한 연구로 나누어져 진행되고 있다.

특히 전해질의 산화, 환원 반응의 촉매 작용을 하는 상대전극에 관한 연구는 재료에 관한 연구가 많이 진행되어 백금, 탄소나노튜브 등 많은 물질들이 상대전극으로 사용되고 있다[2,3]. 이들 재료 중 백금은 우수한 촉매 능력과 전기 전도성으로 인해 상대전극의 재료로 많이 사용되고 있다. 백금을 상대전극으로 사용하기 위해서는 투명전극 위에 백금을 도포하여야 하며 이는 스퍼터링 방법을 이용한 물리적 방법 또는 백금 Precursor를 이용한 화학적 방법으로 이루어진다.

따라서 본 논문에서는 백금 상대전극을 RF 스퍼터링 시스템을 사용한 물리적 방법과 백금 Precursor의 열처리를 사용한 화학적 방법으로 제작하여 DSC에 적용하여 그에 따른 특성을 비교하였다. 이렇게 제작된 상대전극은 전자 주사 현미경(Scanning Electron, Microscope, SEM), 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry), 전기화학적 임피던스 분석(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)를 이용하여 분석되어졌다. 그 결과, 두 방법으로 제작한 DSC는 사용된 상대전극이 제작된 방법에 따라 다른 특성이 나타남을 알 수 있었다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

2.1.1 상대전극 제작

상대전극을 위한 투명전극 FTO(Fluorine-doped tin oxide)는 Sand-blast를 이용하여 전해질 주입을 위한 구멍을 제작한 후 아세톤, 에탄올, 증류수 각 10분씩 초음파 세척을 통해 준비한다. 물리적 방법을 이용한 백금 상대전극은 2.8mTorr, 100℃, 150W 조건하에 아르곤 가스를 주입하여 1분간 RF 스퍼터링 시스템을 이용하여 도포하여 제작되었다. 반면 백금 Precursor를 이용한 화학적 방법을 이용한 경우의 백금 상대전극은 FTO위에 백금 Precursor Paste(Pt -Catalyst T/SP, Solaronix)를 Doctor Blade법을 이용하여 도포한 후 400℃의 온도로 30

분간 열처리를 하여 제작하였다.

2.1.2 광전극 제작 및 DSC 완성

광전극을 제작하기 위해서 상대전극과 마찬가지로 아세톤, 에탄올, 증류수 순서로 각각 10분씩 초음파 세척을 통해 FTO가 준비되었다. TiO₂ 산화물 필름은 일반적으로 상용화되어 있는 TiO₂ Paste(S.A HT/SP, Solaronix)를 사용하였으며 이는 Doctor Blade 방법을 이용하여 도포하였다. 유효면적 0.25cm²으로 도포된 TiO₂는 450℃의 온도하에 30분간 소성하여 아나타제의 나노 다공성 TiO₂ 구조를 만들어 주었으며 이때 TiO₂의 두께는 약 10μm 정도이다. 소성된 광전극은 염료 용액(Ruthenium 535 bis-TBA (N719, cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium, 0.3mM)에 상온 24시간 침지하여 염료를 착색시켰다. 위와 같이 준비된 상대전극과 광전극을 50μm 두께의 hot-melt sealing sheet(SX 1170-60)를 사용해 접합시킨후 전해질(0.5M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-tertbutylpyridine in acetonitrile)을 주입시켜 DSC를 완성하였다.

2.1.3 결과 측정

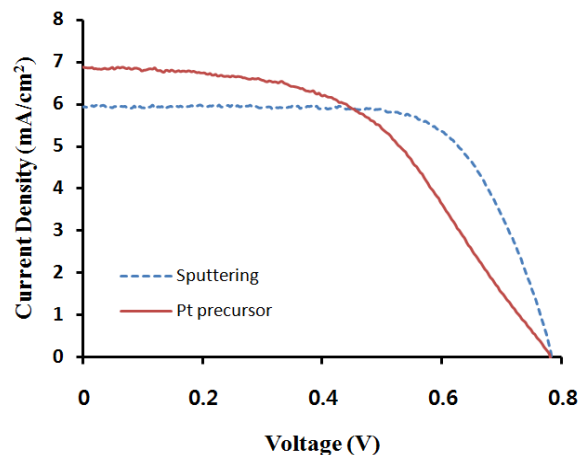
완성된 DSC는 디지털 소스 미터(Keithley Instruments Inc, Model 2400)를 이용하여 air mass(AM) 1.5 조건(100mW/cm²)에서 측정하여 그 특성을 분석하였다. 또한 Cyclic Voltammetry 및 EIS는 전기화학분석기(Biologic science instrument, SP-150)를 이용하여 측정하였다. EIS는 100mHz의 저주파 영역에서부터 200kHz의 고주파 영역까지 주파수를 변화시키며 측정하였다.

2.2 실험 결과 분석

표 1은 물리적 방법으로 제작한 백금 상대전극을 사용한 DSC와 화학적 방법으로 제작한 백금 상대전극을 이용한 DSC의 셀 특성으로 각각의 경우의 개방전압(Voc), 단락전류밀도(Jsc), 충전률(Fill Factor, FF), 효율(η)을 나타낸 것이다. 그림 1은 이러한 셀의 특성을 그래프로 나타낸 I-V 특성 곡선이다.

〈표 1〉 상대전극 제작 방식에 따른 DSC I-V 특성

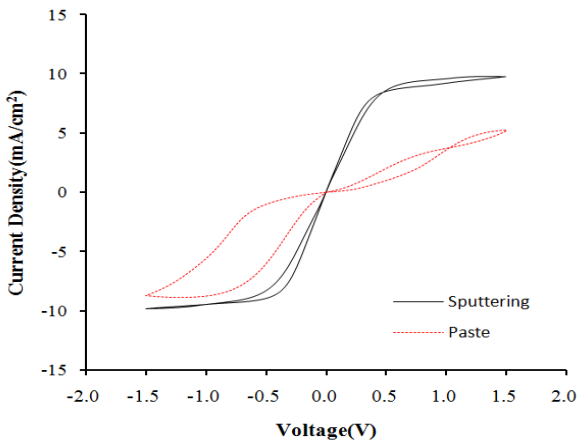
	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	Eff(%)
Sputtering	0.783	5.975	0.69	3.22
Pt precursor	0.781	6.893	0.50	2.72



<그림 1> 상대전극 제작 방식에 따른 DSC I-V 특성 곡선

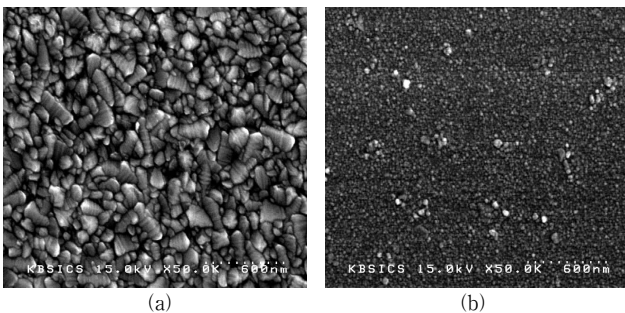
스퍼터링으로 백금 상대전극을 사용하였을 경우 전류 밀도는 화학적인 방법을 사용하였을 경우보다 크지는 않지만 상대적으로 FF가 화학적인 방법에 비해 매우 큰 값이며 이로 인해 효율도 높음을 알 수 있다. FF는 DSC를 등가회로로 표현했을 때 내부 저항 성분과 관련이 있는데 DSC의 내부 저항 성분이 크면 FF 값이 줄어들며 그와 반대로 내부 저항 성분이 작으면 FF 값이 증가하는 반비례의 관계에 있다. 따라서 위의 결과는 화학적인 방법의 경우가 내부 저항 성분이 더 크다는 것을 의미 한다.

그림 2는 상대전극 제작 방식에 따른 DSC의 Cyclic Voltammetry이다. Cyclic Voltammetry는 상대전극에서의 산화·환원 반응 정도를 알 수 있는 그래프로 음의 피크값은 식(1)의 반응과 관계된 산화·환원 반응 정도를, 양의 피크값은 식(2)와 관련된 산화·환원반응 정도를 나타낸다. 피크값이 클수록 I₃⁻/I⁻의 산화, 환원 반응이 활발함을 의미한다[4].



<그림 2> 상대전극 제작 방식에 따른 Cyclic Voltammetry

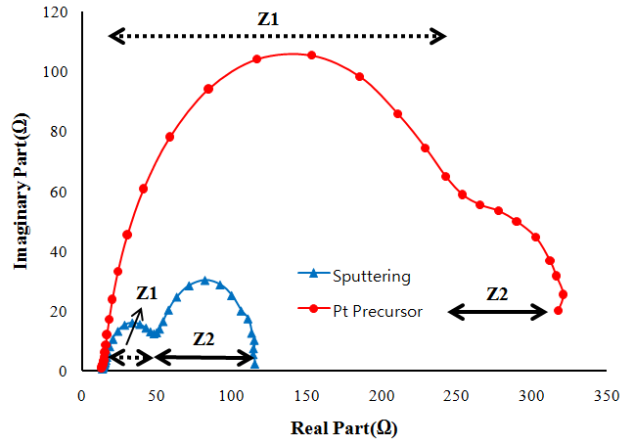
그림에서 보듯이 화학적인 방법보다 스퍼터링 방법의 경우의 백금 상대전극이 양, 음의 피크값 모두가 높으므로 산화·환원 반응이 활발히 일어남을 알 수 있다. 그림 3은 스퍼터링 방법과 Pt precursor를 사용한 경우의 상대전극의 표면의 SEM 이미지이다. 그림에서 보는 것과 같이 상대전극의 스퍼터링 방법의 경우가 Pt precursor의 경우보다 표면 거칠기가 거칠다는 것을 알 수 있다. 이는 스퍼터링의 경우가 거칠기가 크므로 상대적으로 표면적이 넓어 촉매 작용이 활발해져 산화·환원 반응이 잘 일어남을 의미하며 이로 인해 상대전극에서의 전자 이동과 관련된 저항 성분이 줄어들게 된다.



<그림 3> 상대전극 SEM Images (a)Sputtering (b)Pt precursor

DSC의 내부 저항 성분을 전기적인 등가회로를 바탕으로 분석해 보면 크게 4가지로 나눌 수 있는데 투명전극인 FTO의 sheet resistance(Rsh), 상대전극에서의 전자 이동과 관련된 저항 성분(Z1), TiO₂/염료/전해질 인터페이스에서의 전자 이동과 관련된 저항 성분(Z2), 전해질에서 전자 이동과 관련된 Nernstian 확산과 관련된 저항 성분(Z3)로 나누어진다[5]. 이들은 주파수를 변화시키며 EIS로 측정하였을 경우 고주파 영역(㎐)에

서는 Z1, 중간 주파수 영역(1-100Hz)에서는 Z2, 그리고 저주파수 영역(mHz)에서는 Z3가 Nyquist diagram을 통해서 표현된다. 그림 4는 스퍼터링 방법의 상대전극을 적용한 DSC와 Pt Precursor 방법의 상대전극을 적용한 DSC의 EIS 분석 결과 이다.



<그림 4> Nyquist Diagram (EIS)

그림에서 첫 번째 반원 부분이 고주파 영역인 Z1 부분이며 두 번째 반원 부분이 중간 주파수 영역인 Z2 부분이다. 허수부 축은 Capacitor 성분이고 실수부 축이 실제 DSC 내부 저항 성분이다. 그림에서 보듯이 Z2는 두 경우가 거의 비슷하므로 TiO₂/염료/전해질 인터페이스 상의 전자 이동이 효율에 영향을 주는 것이 아니다. 하지만 Z1의 경우 Pt Precursor의 경우가 스퍼터링의 경우보다 매우 큼을 알 수가 있다. 이는 Pt Precursor를 사용한 백금 상대전극의 경우 내부의 Z1 성분이 전체적인 효율과 FF에 영향을 미친다는 사실을 뒷받침한다. 따라서 Pt precursor를 활용한 화학적 방법으로 제작한 상대전극은 스퍼터링 방법의 경우보다 내부저항을 증가 시켜 FF 감소를 유발하여 전체적인 효율 저하를 가져온다.

3. 결 론

백금은 우수한 촉매 능력, 높은 전도성의 성질 때문에 상대전극의 재료로써 많이 사용된다. 이러한 백금을 DSC에 사용되기 위해서는 투명전극에 도포되어야 하는데 이 방법에는 크게 스퍼터링 방법을 이용한 물리적 방법과 Pt Precursor의 열처리를 통한 화학적 방법이 있다. 본 논문에서는 이 두가지의 경우로 상대전극을 제작하여 DSC를 만들어 봄으로써 특성을 비교해 보았다. 그 결과 Pt precursor의 촉매 능력이 스퍼터링의 경우보다 좋지 않음을 확인 하였으며 이는 두가지 방법의 상대전극의 표면 상태의 차이에 따른 내부저항의 증가로 인해 일어남을 확인하였다. 결론적으로 스퍼터링의 경우가 Pt precursor의 경우 보다 상대전극과 관련된 내부 저항 성분이 작아 FF가 크고 효율이 더 우수함을 알 수 있다.

[참 고 문 헌]

[1] Brian O'Regan, Michael Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", Nature, Vol. 353, pp.737-740,1991.
 [2] Takurou N. Murakami, Michael Gratzel, "Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts", Inorganica Chimica Acta, Vol. 361, pp.572-580, 2008
 [3] Easwaramoorthi Ramasamy, Won Jae Lee, Dong Yoon Lee, Jae Sung Song, "Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide(I₃⁻) reduction in dye-sensitized solar cells", Electrochemistry Communications, Vol. 10, Iss.7, pp.1087-1089, 2008
 [4] Kiyooki Imoto, Kohshin Takahashi, Takahiro Yamaguchi, Teruhisa Komura, Jun-ichi Nakamura, Kazuhiko Murata, "High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 79, pp.459-469, 2003
 [5] Naoki Koide, Ashrafal Islam, Yasuo Chiba, Liyuan Han, "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit", Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, Vol. 182, pp.296-305, 2006