

Blocking layer 제작에 따른 염료감응형 태양전지 출력특성 및 내부 임피던스 분석

김진경*, 손민규*, 최진호*, 김수경*, 홍나영*, 김희재*
부산대학교 전자전기공학과*

Analyses of the Output Characteristics and the Internal Impedance of Dye-sensitized Solar Cell according to the Fabrication of the Blocking layer

Jin-kyoung Kim*, Min-kyu Son*, Jin-ho Choi*, Soo-kyoung Kim*, Na-Yeong Hong*, Hee-jae Kim*
Electrical Engineering, Pusan National University*

Abstract - 최근 경제적인 한계를 드러내고 있는 실리콘 태양전지의 대안으로 주목받고 있는 염료감응형 태양전지는 식물의 광합성 원리에 기초하여 빛이 입사하면 염료 분자가 포톤을 흡수해 여기하면서 전자를 방출함으로써 기전력을 발생시키는 원리로 동작한다. 염료에서 발생된 전자는 TiO₂의 conduction band로 주입되어 확산을 통해 TCO 기판으로 이동한다. 이때 다공성 나노구조의 TiO₂ 표면과 전해질의 접촉이 발생하게 되고 이로 인해 TiO₂ conduction band의 전자와 전해질의 I₃⁻ 간의 재결합이 발생하게 되는데 이것은 DSC의 기능을 저하시키는 요인 중의 하나이다. 이러한 문제점은 Al₂O₃, ZnO, MgO, BaTiO₂ 등의 표면처리에 의한 core-shell 나노구조를 형성함으로써 해결할 수 있다. 본 연구에서는 aluminum isopropoxide와 magnesium chloride 혼합 용액을 사용하여 core-shell 나노구조를 형성하여 셀을 제작하고, 완성된 셀의 출력특성과 내부 임피던스의 변화를 측정, 분석함으로써 단일 용액을 사용하였을 때에 비해 효과적인 재결합 감소와 광전압의 상승효과를 확인할 수 있었다.

1. 서 론

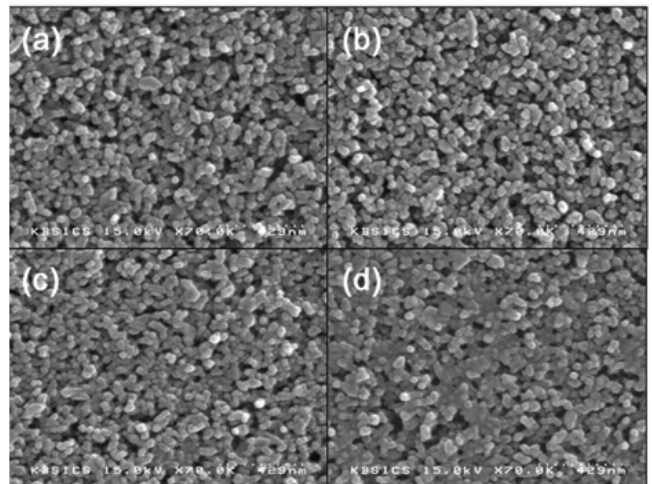
최근 전 세계적으로 유가상승과 온실가스 문제가 지상과제로 떠오름에 따라 세계 각국은 신재생 에너지의 개발에 큰 관심을 두고 있다. 다양한 신재생 에너지 중 태양에너지는 무한성, 청정성, 안정성을 두루 겸비하며 일조량이 풍부한 우리나라의 환경에 가장 적합한 형태로 주목을 받고 있다. 현재 태양광 시장의 대부분을 차지하고 있는 실리콘 태양전지는 원자재의 지속적인 가격 상승과 과열된 경쟁으로 인해 최근 경제성의 한계를 드러내고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위한 대안으로 제시되는 것이 염료감응형 태양전지(DSC : Dye-sensitized solar cell)이다. 식물의 광합성 원리에 기초한 DSC는 투명전극 (TCO : Transparent Conduction Oxide), 산화물반도체, 염료 분자 층으로 구성된 광전극과 투명전극, 백금 층으로 구성된 상대전극 사이에 산화 환원 층 전해질이 채워진 샌드위치 구조이다. 태양광이 전지에 입사되면 염료 분자가 포톤을 흡수해 여기하면서 전자를 방출하여 기전력을 발생시키는 원리로 동작한다[1-4]. 밴드갭 에너지를 고려하였을 때 가장 좋은 효율을 보이는 TiO₂는 산화물반도체로 주로 사용되지만 다공성 나노구조의 TiO₂ 표면과 전해질이 접촉으로 인해 TiO₂ conduction band의 전자와 전해질의 I₃⁻ 간의 재결합이 발생하게 되는데 이것은 DSC의 기능을 저하시키는 요인 중의 하나이다. Al₂O₃, ZnO, MgO, BaTiO₂ 등의 표면처리에 의한 core-shell 나노구조를 형성함으로써 나노입자 표면 상태를 제어하여 재결합 및 재결합 속도를 감소시키고 광전압의 상승효과를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 aluminum isopropoxide와 magnesium chloride 혼합 용액을 사용하여 core-shell 나노구조를 형성하여 셀을 제작하였고, 완성된 셀의 출력특성과 내부 임피던스의 변화를 측정 분석함으로써 단일 용액을 사용하였을 때에 비해 효과적인 재결합 감소와 광전압의 상승효과를 확인하였다.

2. 실험방법

50mM의 aluminum isopropoxide, magnesium chloride, 50mM, 100mM의 aluminum isopropoxide, magnesium chloride 혼합용액을 각각 만들었다. 잘라서 세척한 FTO glass (14Ω/cm², Hartford Glass Co. Inc.)에 TiO₂ (Ti-Nanoxide HT/SP, Solaronix) paste를 Doctor-blade 방법을 이용하여 약 50μm의 두께로 도포한 후 450℃에서 30분간의 소성을 통해 다공성 구조를 형성하였다. 소성된 광전극은 각각 50mM의 aluminum isopropoxide 용액, 50mM의 magnesium chloride용액, 50mM,

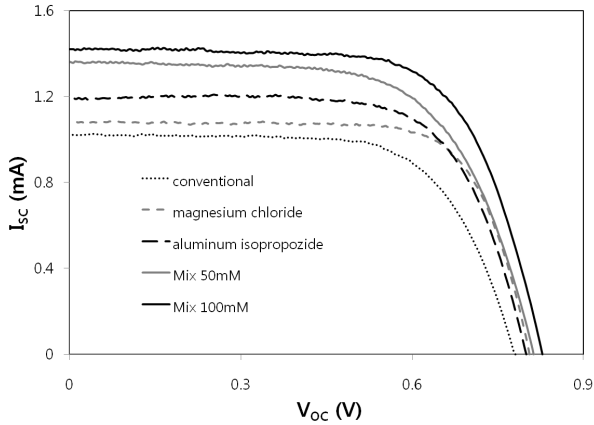
100mM의 aluminum isopropoxide, magnesium chloride 혼합용액에 각각 30분간 침지 시킨 450℃에서 30분간의 소성을 통해 core-shell 나노구조를 형성하였다. 이렇게 제작된 광전극의 TiO₂ 표면은 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy, S-4200, Hitachi)을 통해 확인 하였다. 0.5mM 농도의 N719 염료 (cis-bis (isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4-4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)-bis- tertabutylammonium, RuC₃₃H₃₆N₈O₈S₂) 용액에 소성된 광 전극을 24시간 동안 침지시켜 염료를 흡착시킨 후 적층되어 있는 염료 분자는 99.9% 에틸알콜(C₂H₅OH)에 10분간 침지시켜 제거하고 염료 단분자층을 형성함으로써 광전극을 완성하였다. 상대전극은 FTO glass에 샌드블라스트 방법으로 전해질 주입을 위한 미세구멍을 형성한다. 샌드블라스트(FG 1-93, NORMEK)의 입자크기는 5μm, blast -nozzle은 Ø 0.6mm이고, 4bar(1bar=1.019716kg/cm²)의 압력으로 모래를 분사한다. 이후 세척한 FTO 위에 Pt paste(Pt-Catalyst T/SP, Solaronix)를 Doctor-blade 방법을 이용하여 약 50μm의 두께로 도포한 후 400℃에서 30분간의 소성을 통해 Pt막을 형성하였다. 위와 같이 제작된 광전극과 상대전극을 60μm 두께의 thermoplast hot-melt sheet (SX 1170-60, Solaronix)를 사용해 7초간 100℃의 온도에서 열 압착하고, 상대전극의 미세구멍을 통해 0.5M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-tertbutylpyridine 을 포함하는 전해질을 주입하였다. 휘발성인 전해질의 누출을 막기 위해 cover glass로 미세구멍을 실링 하여 DSC를 완성하였다. 완성된 전지의 출력특성은 solar simulator를 이용하여 표준 광원 1sun(100mW/cm², AM 1.5) 조건에서 source meter (Model 2400, Keithley Instrument, Inc.)로 측정하였다. DSC의 내부 impedance는 EIS(electrochemical impedance spectroscopy SP-150, Biologic SAS)에 의해 상온에서 10mHz~1MHz의 주파수 범위로 측정되었다. 측정 시 인가된 바이어스 전압은 전지의 V_{oc} 값이었고, AC의 진폭은 10mV였다. 임피던스 특성은 Nyquist diagram 으로 나타내었다.

3. 실험결과



〈그림 1〉 (a)50mM의 aluminum isopropoxide 용액, (b) 50mM의 magnesium chloride 용액, (c) 50mM의 혼합용액, (d) 100mM의 혼합용액 처리 후의 TiO₂ 표면 SEM 사진

그림1은 TiO₂ 표면 SEM 사진이다. 사진을 통해 aluminum isopropoxide와 magnesium chloride을 각각 처리 하였을 때에 비해 혼합용액을 처리한 표면의 코팅막이 두껍게 형성 된 것을 알 수 있다. 이는 두 용액을 섞어 혼합용액을 만드는 경우 혼합하지 않은 경우에 비해 용액의 농도는 같지만 용액의 점성이 증가 한 것과 관련이 있다. 이러한 점성의 증가로 인해 더 두꺼운 코팅 막을 형성하게 되고 이로 인해 core-shell 구조의 두께가 증가한 것이다. 또한 혼합용액의 몰 농도를 50mM에서 100mM로 증가시켜 처리한 경우 표면이 더 두꺼운 막으로 덮여 있는 것을 확인할 수 있다. 혼합용액의 농도가 증가함에 따라 용액의 점성 또한 함께 증가해 표면 처리 시 더욱 두꺼운 코팅 막을 형성하였기 때문이다.



〈그림 2〉 표면처리를 하지 않은 셀과 표면처리 후 core-shell 나노구조가 형성된 셀의 I-V 특성곡선

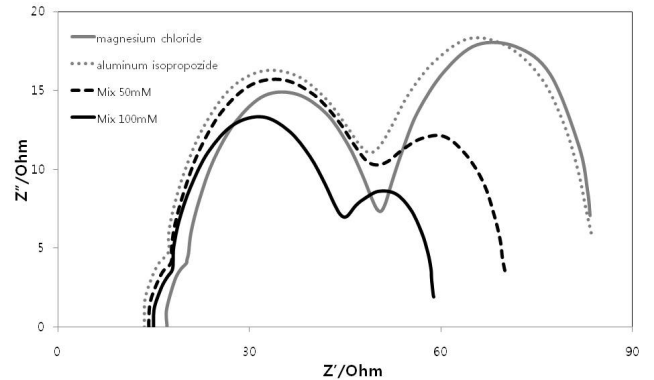
그림2는 표면처리를 하지 않은 셀과, 50mM의 aluminum isopropoxide용액, 50mM의 magnesium chloride용액, 50mM, 100mM의 aluminum isopropoxide, magnesium chloride 혼합용액을 이용해 표면처리 후 셀의 I-V 특성곡선을 나타낸 그래프이다. 표면처리를 하지 않은 일반적인 셀에 비해 표면처리를 한 경우 Voc와 Isc가 모두 증가한 것을 확인할 수 있다. Aluminum isopropoxide용액과 magnesium chloride용액을 처리하여 소성한 경우 각각 Al₂O₃와 MgO가 TiO₂ 표면에 형성이 된다. DSC의 Voc는 반도체 산화물의 페르미 준위와 전해질의 산화-환원 준위의 차이에 의해 결정되어 진다. Al₂O₃와 MgO는 TiO₂ 보다 높은 페르미 준위를 가지므로 Al₂O₃와 MgO 표면처리를 한 경우 셀의 Voc가 증가한 것이다[5]. 또한 core-shell 구조의 코팅 막은 다공성 TiO₂의 표면과 전해질이 직접 접촉을 차단시켜 TiO₂와 전해질 계면 사이의 재결합이 일어나는 것을 방지하는 역할을 하여 셀의 Isc를 증가시키는 역할을 한다. 혼합용액을 사용한 경우 SEM 사진에서도 확인하였듯이 core-shell 구조의 두께 증가로 인한 재결합 차단효과의 상승으로 Isc가 증가한 것을 확인할 수 있다. Voc 또한 증가한 것을 확인할 수 있는데 이는 Al₂O₃와 MgO 분자의 상호작용으로 인해 에너지 준위가 상승하였기 때문이다.

〈표 1〉 표면처리를 하지 않은 셀과 표면처리 후 core-shell 나노구조가 형성된 셀의 출력특성

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	efficiency (%)
convention	0.781	4.11	0.67	4.30
MgO	0.803	8.68	0.73	5.10
Al ₂ O ₃	0.800	9.68	0.68	5.30
Mix 50mM	0.812	10.90	0.65	5.75
Mix 100mM	0.828	11.41	0.68	6.39

일반적인 DSC의 EIS 나이키스트 선도는 전체 주파수 영역에 대해 3개의 semicircle이 나타난다. 10³Hz 이상의 영역은 투명전극의 표면저항에 의한 저항성분 이고, 고주파 영역(10³Hz~10⁵Hz)의 첫 번째 semicircle은 Pt 상대 전류에서의 전하수송과 관련된 내부임피던스, 중간 주파수 영역(1~10³Hz)의 두 번째 semicircle

은 FTO-TiO₂/염료/전해질 계면에서의 전자 이동과 관련된 내부 임피던스, 마지막 저주파수 영역의 (10⁻¹Hz~1Hz) semicircle은 Pt와 전해질 계면에서의 ion 이동에 관한 내부 임피던스를 나타낸다(R₃은 R₂에 비해 매우 작아 오버랩 되었기 때문에 나타나지 않았다.)[6].



〈그림 3〉 표면처리를 하지 않은 셀과 표면처리 후 core-shell 나노구조가 형성된 셀의 주파수에 따른 임피던스

그림 3은 50mM의 aluminum isopropoxide용액, 50mM의 magnesium chloride용액, 50mM, 100mM의 aluminum isopropoxide, magnesium chloride 혼합용액을 이용해 표면처리 후 셀의 내부임피던스를 나타낸 그림이다. 다른 저항성분에 비해 두 번째 semicircle의 크기가 혼합용액을 이용해 표면처리를 한 경우 눈에 띄게 감소한 것을 확인할 수 있는데 이를 통해 혼합용액을 처리한 셀의 경우 전자의 재결합을 더욱 효과적으로 차단했다는 것을 알 수 있다. 또한 혼합용액의 농도를 높였을 때 두 번째 semicircle의 크기가 더욱 감소했는데 이는 core-shell 구조의 두께가 증가해 재결합을 더 효과적으로 방지한 것으로 볼 수 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 aluminum isopropoxide와 magnesium chloride 혼합 용액을 이용한 표면처리에 따른 DSC의 출력 특성과 내부 임피던스의 변화를 측정, 분석하였다. 완성된 DSC의 I-V 특성곡선 변화를 확인한 결과, 혼합용액을 사용한 경우 core-shell 구조의 두께가 증가하여 재결합을 더 효과적으로 방지 한 것을 확인할 수 있었다. 또한 두 분자의 상호작용으로 인한 에너지 준위의 상승은 셀의 Voc를 증가시켰다. 이 같은 사실은 DSC의 내부 임피던스의 변화에서 FTO-TiO₂/염료/전해질 계면에서의 전자이동과 관련된 내부 임피던스와 관련이 있는 두 번째 semicircle의 크기가 감소하는 것을 통해 확인할 수 있었다.

〈참 고 문 헌〉

- [1] M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells", Nature Vol. 414, pp. 338, 2001
- [2] Michael Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev., Vol. 4, pp. 145, 2003
- [3] Hua Yu, Shanjing Zhang, Huijun Zhao, Geoffrey Will, Porun Liu, "An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells", Electrochimica Acta, Vol. 1319-1324, pp. 607, 2009
- [4] M. Gratzel, "A photovoltaic device structure based on internal electron emission", Nature, Vol. 421, pp. 6923, 2003
- [5] V.Ganapathy, B. Karunakaran, Shi-woo Rhee, "Improved performance of dye-sensitized solar cell with TiO₂/alumina core-shell formation using atomic layer deposition", Journal of Power Source, Vol 195, pp. 5138-5143, 2010
- [6] Jiangbin Xi, Naruhiko Masaki, Kejian Jiang and Shozo Yanagid, "Fabrication and characterization of thin Nb₂O₅ blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells", Trans. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. pp 120-127, 2007