

전기장이 염료감응형 태양 전지의 산화티타늄 결정에 미치는 영향과 최적화에 관한 연구

홍니영*, 김진경*, 최진호*, 최석원*, 김수경*, 김희제*
부산대학교 전자전기공학과*

Study on effect of electric field on TiO₂ crystallization and optimization of Dye Sensitized Solar Cell

Na-Yeong Hong*, Jin-kyoung Kim*, Jin-ho Choi*, Seok-won Choi*, Soo-kyoung Kim*, Hee-jae Kim*
Electrical Engineering, Pusan National University*

Abstract - 본 논문에서는 전기장이 염료감응형 태양전지 광전극의 산화반도체(TiO₂)에 미치는 영향에 대해 설명하고 DSC의 효율과 밀접한 관련이 있는 산화반도체의 결정구조 개선에 초점을 맞추어 효율을 향상시키고자 하였다. DSC의 광전극 제조에서 FTO 기판에 doctor-blade 방법을 통해 TiO₂ paste 도포 한 후 소성 직전 전기장을 인가하여 입자의 결정화를 돕는다. 이때 인가 전압과 전압을 인가하는 시간을 변화시키면서 실험하였다. 그 후 450°C에서 30분 동안 소성하였다. FE-SEM으로 TiO₂의 형태를 보고 전기장이 TiO₂ 결정화에 미치는 영향을 확인하였고, current-voltage 특성 분석을 통해 에너지 변환 효율과 각 요소들을 비교하였다. UV-vis spectrophotometer, EIS 측정으로 각 DSC의 광 흡수율과 TiO₂/염료/전해질 영역에서의 저항을 분석하였다. 그 결과 전기장이 가해진 TiO₂의 결정이 더 잘 배열된 것을 확인하였고, 그로인해 에너지 변환 효율이 7.09%에서 8.65%로 증가한 것을 알 수 있었다.

미리 제작해둔 Pin hole을 통해 전해질 용액(0.5M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-tertbutylpyridine)을 집합한 공간 사이에 주입하고 cover glass로 실링한다. 이 때 유효면적은 0.2cm²이다.

2.1.3 특성 평가

FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy, S-4200, Hitachi)으로 TiO₂ 표면 구조를 관찰하였다. 전지의 출력특성은 solar simulator를 이용하여 표준 광원 1sun(100mW/cm², AM 1.5) 조건에서 source meter(Model 2400, Keithley Instrument, Inc.)로 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrophotometer로 측정하였다. electrochemical impedance spectroscopy (EIS, SP-150, Biologic SAS)로 10mHz~1MHz의 주파수범위에서 DSC의 내부 impedance를 측정하였다.

1. 서 론

염료감응형 태양전지는 1991년 스위스의 Grätzel 교수가 개발한 이래로 낮은 제조 단가와 간단한 제작공정 등의 장점으로 인해 실리콘 태양전지를 대체할 차세대 광전지로 주목 받고 있다[1,2]. 염료감응형 태양 전지는 염료가 흡착된 나노 다공성의 TiO₂와 fluorine-doped tin oxide(FTO) glass로 이루어진 광전극과 FTO glass에 Pt 박막이 증착된 상대전극 사이의 공간을 전해질 용액이 채워져 있는 구조로 되어있다. 태양광이 전지에 입사하면, 흡착된 염료는 광자를 흡수하여 여기상태가 되고, 다시 산화되면서 전자를 방출하게 되는데 이때 방출된 전자는 TiO₂ 전도대로 이동하게 된다. TiO₂의 입자크기, 형상, 결정성 및 표면 상태는 전자의 이동에 큰 영향을 미치며 따라서 전지의 효율과 밀접한 관련이 있다.

본 연구에서는, TiO₂ paste에 전기장을 인가하여 TiO₂ 나노입자의 배열 상태를 변화시키고, 전지의 출력 특성과 내부임피던스의 변화를 관찰함으로써 전자의 이동에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험 내용

2.1.1 광전극의 제조

세척된 fluorine-tin-oxide(FTO) 기판에 doctor-blade 방법을 통해 약 50µm의 두께로 나노사이즈 TiO₂ paste(Ti-Nanoxide HT/SP, Solaronix)를 도포한다. 그 후 15mm의 간격을 둔 두 개의 스테인리스스틸 평판 사이에 paste가 도포된 FTO 기판을 넣고 전기장을 가하였다. 이 때 전 기장 세기에 대한 효율 향상을 보기위해, 인가전압을 250V, 500V, 750V로 변화시켰고, 시간에 따른 변화를 보기위해 인가시간을 변화시키며 전기장을 가하였다. 그 후 450°C에서 30분 동안의 소성을 통해 다공성 구조를 형성하였다. 0.5mM 농도의 N719 염료(Ru(2,20bipyridyl)-4,4dicarboxylate)2 (NCS)2, Solaronix)에 광전극을 24시간동안 침지시켜 염료를 흡착시켰다. 그 후 99.9% 에틸알콜(C₂H₅OH)에 10분간 담 귀 염료 단분자층을 형성하였다.

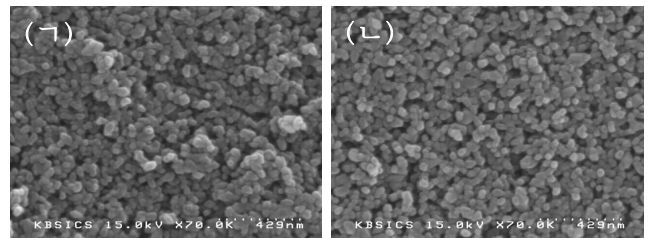
2.1.2 염료감응형 태양전지의 제조

상대전극은 전해질 수입을 위한 미세 Pin hole을 형성한 FTO 기판에 doctor-blade 방법으로 Pt paste(Pt-Catalyst T/SP, Solaronix)를 도포한 후 400°C에서 30분 동안 소성하여 Pt 층을 형성한다. 이렇게 제작된 두 전극을 thermoplast hot-melt sheet (SX 1170-60, Solaronix)로 110°C에 수 초간 가압하여 집합한다.

2.2 결과 및 토의

2.2.1 TiO₂의 형태

그림 1은 450°C에서 30분 동안 소성 후 TiO₂ 입자의 SEM 이미지이다. 두 그림에서 입자는 모두 직경이 20~30nm인 구형이다. 전기장을 가하지 않은 TiO₂의 경우 표면에 입자들의 응집이 많이 일어나 있는 것을 확인 할 수 있다. 그에 반해 전기장을 가한 TiO₂ 표면을 살펴보면 응집이 일어나지 않고 표면에 TiO₂ 입자가 고르게 분포해 있는 것을 알 수 있다. 또한 전기장을 가한 TiO₂의 경우 입자의 밀도가 높게 분포하고 입자들 간의 결합이 더 잘 이루어져 있는 것을 볼 수 있다.



<그림 1> 450 °C에서 소성 후 TiO₂ 입자들의 SEM 이미지
(A) V_{Applied}= 0V, (B) V_{Applied}= 750V

2.2.2 current-voltage 특성

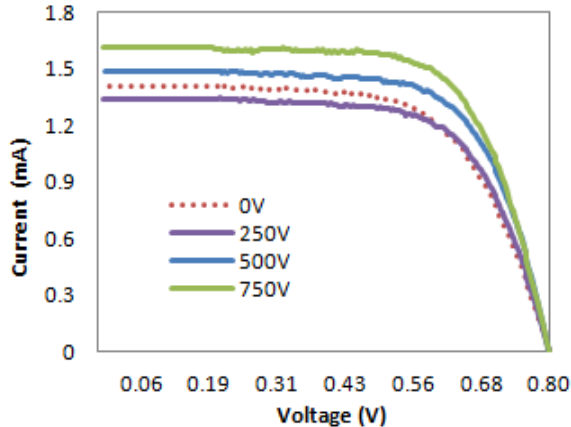
표 1은 인가전압을 변화시켰을 때 전지들의 출력 특성을 나타낸 것이고, 그림 2는 셀의 I-V 특성곡선을 보여준다. 이 때 전기장 E와 인가전압 V의 관계는 식 1과 같이 나타낼 수 있다.

$$V = Ed \quad (\text{균일한 전기장일 때}) \quad (1)$$

위의 식에 따르면 전기장과 인가전압은 비례관계이고, 기판 사이의 거리 d는 15mm로 상수 값을 가진다. 위 식에 따라 가해진 전압이 증가할수록 TiO₂ paste에 인가되는 전기장이 증가한다는 것을 알 수 있다. 표 1에 따르면 인가전압이 증가할 때 개방 전압은 거의 변화가 없지만 전류밀도가 증가함으로써 에너지 변환 효율은 점차 증가하였다. 최대 효율은 인가전압 750V에서 8.65%로 가장 높게 나타났다. 이는 전기장을 가하지 않았을 때의 효율 7.09%에 비해 22%의 효율 향상을 보여준다. 흡착된 염료에서 방출된 전자는 TiO₂ 전도대로 이동하게 되고 확산을 통해 FTO 기판으로 이동하게 되는데 TiO₂의 입자크기, 형상, 결정성 및 표면 상태는 전자의 이동에 큰 영향을 미치며 따라서 전지의 효율과 밀접한 관련이 있다. SEM 사진에서도 확인한 바와 같이 전기장을 가한 TiO₂ 표면에는 응집이 일어나지 않고 TiO₂ 입자가 고르게 분포해 있으며 또한 전기장을 가한 TiO₂의 경우 입자의 밀도가 높게 분포하고 입자들 간의 결합이 더 잘 이루어져 있기 때문에 전자의 이동이 원활하게 이루어져 전류 밀도가 상승한 것이다.

〈표 1〉 인가된 전압의 변화에 따른 출력 특성

V _{Applied}	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	efficiency (%)
0V	0.79	14.23	0.63	7.09
250V	0.81	13.99	0.65	7.32
500V	0.80	15.43	0.66	8.14
750V	0.79	16.29	0.68	8.65

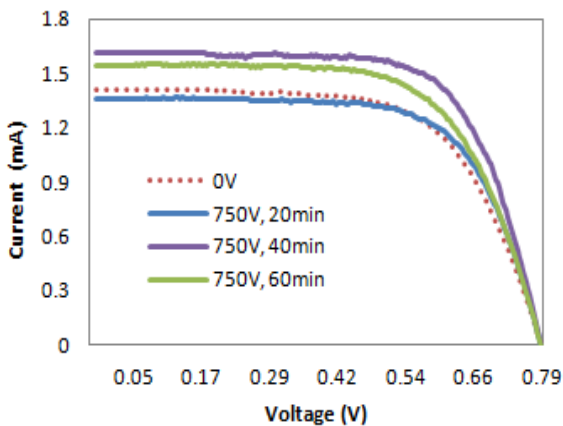


〈그림 2〉 인가된 전압의 변화에 따른 I-V곡선

표 2는 전기장 인가 시간을 변화시켰을 때 전지들의 출력 특성을 나타낸 것이고, 그림 3은 셀의 I-V 특성곡선을 보여준다. 인가 시간을 증가시킬수록 에너지 변환 효율은 증가하는 경향을 보였다. 전기장을 인가하는 시간이 증가할수록 TiO₂의 결정배열이 고르게 이루어져 전류밀도가 증가한다. 그러나 인가 시간이 60분일 때 효율이 감소하였다. 60분 간 전기장을 인가한 TiO₂ paste의 경우 도포된 형태가 불균일한 모습을 보였는데, 너무 오랜 시간 전기장을 가하면 TiO₂ 입자들 사이의 결합이 흐트러져 TiO₂의 결정화에 좋지 않은 영향을 미치기 때문이다. 실험결과 인가 시간은 40분일 때 최대 효율인 8.65%의 효율을 보였다.

〈표 2〉 인가된 시간의 변화에 따른 출력 특성

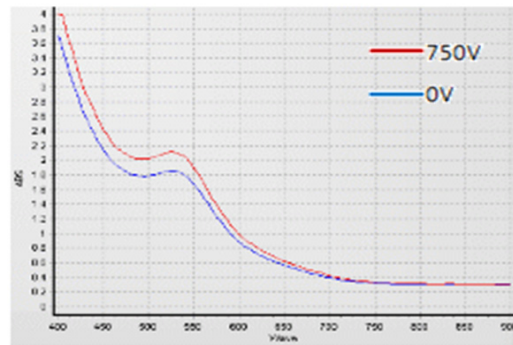
Applied Time (min)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	efficiency (%)
0 (0V)	0.79	14.22	0.63	7.09
20 (750V)	0.79	13.69	0.67	7.20
40 (750V)	0.79	16.29	0.68	8.65
60 (750V)	0.79	15.57	0.64	7.96



〈그림 3〉 인가된 시간의 변화에 따른 I-V곡선

2.2.3 광 흡수도

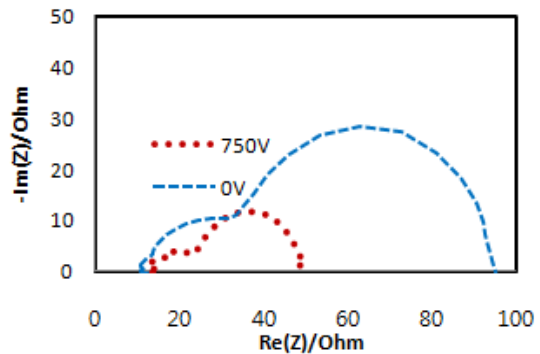
그림 4는 전기장을 가한 것과 가하지 않은 DSC의 UV-vis absorption spectra를 나타낸다. 두 셀 모두 N719 염료를 사용하였으므로 유사한 파장별 흡수 스펙트럼의 분포를 보였다. 750V 전압을 인가한 셀의 경우 400~600nm 파장대에서 광 흡수가 증가함을 알 수 있는데 이는 TiO₂ 분자 사이의 응집이 감소하여 산란이 일어나는 것을 막아 더 많은 빛을 흡수할 수 있었기 때문이다. 이러한 광 흡수의 증가 또한 전류밀도 증가에 영향을 미친다.



〈그림 4〉 전기장을 인가하지 않은 것과 인가전압 750V인 전기장을 가한 전지의 UV-vis absorption spectra

2.2.4 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS) 분석

그림 5는 전기장을 가한 것과 가하지 않은 셀의 EIS를 보여준다. 이 그래프를 해석하여 각 셀의 내부 전기임피던스를 알 수 있다. 작은 반원(고주파)은 Pt/전해질 영역에서의 전자 이동 저항(R₁)과 관련되고, 큰 반원(저주파)은 TiO₂/염료/전해질 영역과 관련된 저항(R₂)을 알 수 있다. 전기장을 가하지 않은 전지의 R₂ 값은 60Ω정도이고 750V의 전압을 가한 전지의 R₂ 값은 25Ω 정도로, 전기장이 인가된 셀의 저항이 줄어든 것을 알 수 있다. 이는 TiO₂/염료/전해질 영역에서의 전하이동과 관련된 저항이 감소한 것이므로 내부 임피던스 분석을 통해서도 전기장을 가한 경우 TiO₂층 내에서의 전자의 이동이 더 활발하게 이루어짐을 확인할 수 있었다.



〈그림 5〉 전기장을 인가하지 않은 것과 인가전압 750V인 전기장을 가한 전지의 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)

3. 결 론

본 논문에서는 전기장이 염료감응형 태양전지의 산화 반도체의 결정화에 미치는 영향과 최적 효율 조건에 대해 말하고 있다. 광전극의 TiO₂ 소성 전 전기장을 가하면 입자간 배열이 잘되어 결정이 고르고 뾰족하게 되는 것을 확인하였다. 전기장의 영향으로 TiO₂ 입자 사이의 전기적 접촉이 향상되고, TiO₂/염료/전해질 영역에서의 저항이 감소하였다. 따라서 DSC의 단락전류밀도가 향상되었다. 셀 효율의 최적화를 위해서, 인가하는 전압의 세기와 인가 시간을 변화시켰다. 그 결과 인가전압 750V, 인가시간 40분일 때 최고 효율 8.65%를 보였다. 이는 전기장을 가하지 않았을 때의 효율 7.09보다 22% 증가한 것이다.

[참 고 문 헌]

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", Nature, 353, 737 - 740, 1991
- [2] Y.Chiba, A.Islam, Y.Watanabe, R.Komiya, N.Koide, L.Han, "Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%", Japanese J.Appl.Phys.45, L638 - L640, 2004
- [3] Haijun Niu et al, "Enhancement of photoelectric conversion by high-voltage electric field assisted crystallization of a novel ternary-encapsulated spherical TiO₂ aggregate for solar cells", Electrochimica Acta, 55, 2697 - .2705, 2010