

Pt solution 소성 온도에 따른 염료감응형 태양전지 특성 비교 연구

김병만*, 손민규*, 김수경*, 홍나영*, Kandasamy Prabakar*, 김희재*
전자전기공학과, 부산대학교*

A comparative study on the characteristics of dye-sensitized solar cell according to Pt solution annealing temperature

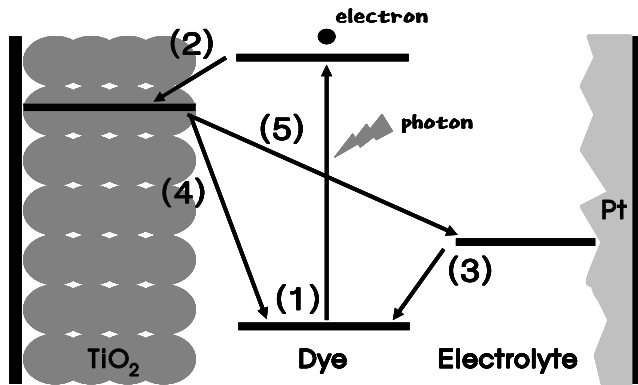
Byungman Kim*, Min-Kyu Son*, Soo-Kyoung Kim*, Na-Yeong Hong, Kandasamy Prabakar, Hee-Je Kim
Department of Electrical Engineering, Pusan National University

Abstract - 염료 감응형 태양전지 동작에 있어 상대전극 표면에서 전해질의 산화, 환원 반응이 일어나기 위한 촉매의 역할이 중요하며 그 중 Pt는 촉매로써 널리 쓰이는 물질이다. Pt 도포 방식은 sputtering, Pt paste를 이용한 doctor blade, Pt solution을 이용한 spin coating 등 여러 가지가 있으며 제작 조건에 따라 그 특성이 다르게 된다. 따라서 본 연구에서는 Pt solution의 열처리에서 온도를 달리하여 그에 따른 특성을 알아보자 하였다. 그 결과 Pt solution 소성온도가 400℃일 때, 가장 적절한 Pt층이 형성되기 때문에 산화, 환원반응이 활발하게 되어 높은 효율(6.8%)의 DSC 특성을 얻을 수 있었다.

coating 등 여러 가지 방법으로 이루어진다. 이러한 여러 가지 Pt 도포 방법은 여러 조건에 따라 그 특성이 달라지기 때문에 추가적인 연구가 필요하며 특히 Pt solution을 이용한 spin coating법은 널리 사용되는데 불구하고 아직 구체적으로 소성온도 변화에 따른 특성 연구가 진행되지 않았다. 따라서 본 논문에서는 Pt solution을 제조하여 spin coating한 뒤 소성온도를 다르게 하여 상대전극을 제작하고 이를 이용해 DSC를 제작하여 그 특성을 비교했다. 그 결과 소성온도에 따라서 다른 특성이 나타남을 확인할 수 있었다.

1. 서 론

화석연료 고갈과 환경오염으로 새로운 대체에너지 개발에 관심이 집중되고 있는 가운데 무제한 청정 에너지원인 태양에너지를 전기에너지로 변환하는 태양전지는 안정된 미래형 에너지 기술로 각광을 받고 있다. 기존의 태양전지 기술은 실리콘 태양전지에 의해 주도되어 왔으나 고가의 제조단가로 상용화에 어려움을 겪고 있어 저비용, 간단한 제조방법, 투명성, 다양한 응용성 등의 장점을 기반으로 한 차세대 태양전지인 염료 감응형 태양전지(Dye-sensitized Solar Cell, DSC)가 실리콘 태양전지의 대체 전지로 주목을 받고 있다. 그림 1은 DSC의 작동 원리를 나타낸 것이다.



〈그림 1〉 염료감응형 태양전지 작동 원리

염료가 빛을 받아 안정 상태인 HOMO(highest occupied molecular orbital)에서 전자가 여기 되어 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)로 들뜨게 되고(1), 염료의 LUMO에 들뜬 전자는 TiO₂의 전도대(conduction band)로 전달되어 진다(2). 산화된 염료는 전해질의 산화/환원 종(an iodide and tri-iodide couple)으로부터 환원 과정이 진행되어(3) 전자를 공급받게 된다. 이 때, TiO₂로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 투명 전도성막으로 이동하게 되지만, 산화된 염료(4)나 전해질(5)에 재결합(recombination)되어 셀 특성이 저하된다[1].

이처럼 기존 태양전지에 비해 DSC의 경우 여러 계면(TiO₂/염료, TiO₂/전해질, TiO₂/투명전극, 상대전극/전해질)을 포함하고 있어 각각의 계면에서의 물리화학 작용을 이해하고 조절하는 것이 DSC 고효율화 연구의 핵심이며 각 부분에서의 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 전해질의 산화, 환원 반응의 촉매 작용을 하는 상대전극에 관한 연구는 재료에 관한 연구가 많이 진행되어 백금(Pt), 탄소나노튜브 등 많은 물질들이 상대전극으로 사용되고 있다[2,3]. 이 중 백금은 우수한 촉매 반응과 전도성으로 인해 상대전극의 재료로 많이 사용되고 있다. Pt를 상대전극으로 사용하기 위해서는 투명전극 위에 Pt를 도포하여야 하며 이는 sputtering, Pt paste를 이용한 doctor blade, Pt solution을 이용한 spin

2. 본 론

2.1 실험방법

2.1.1 상대전극 제작

1.3cm×1.6cm로 자른 FTO(fluorine-doped tin dioxide) 기판을 sand blaster(Ultra-Fine Sandblaster Type FG 1-93 Restauro, SANDMASTER)를 이용해 구멍을 뚫은 후 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 10분씩 초음파 세척을 하고 세척된 기판은 질소가스로 건조 시킨다. 산화, 환원반응의 촉매로서 작용하는 Pt층은 10mM의 Pt solution을 가장 최적화된 속도인 1000rpm에서 spin coating한 뒤 각각 200, 300, 400, 500℃에서 30분동안 소성되어 만들어진다. 여기서 10mM Pt solution(H₂PtCl₆)은 chloroplatinic acid hydrate (H₂PtCl₆·H₂O)을 isopropanol ((CH₃)₂CHOH)에 용해시켜 제작한다.

2.1.2 광전극 제작 및 접합

광전극 역시 상대전극과 같이 FTO를 1.3cm×1.6cm로 자른 뒤 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척 후 질소 건조하고 TiO₂ paste(Ti-Nanoxide T/SP, Solaronix)를 유효면적 0.25cm²으로 doctor blade법을 이용하여 도포한 후 450℃에서 30분 동안 소성하여 다공성 TiO₂층을 만들어 준다. 약 80℃정도까지 냉각되면 N719 염료 용액(Ruthenium 535 bis-TBA (N719, cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium, 0.3mM)에 담그어 상온의 조건에서 24시간동안 염료를 흡착한다. 이후 무수에탄올에 담그어 염료를 단분자층으로 만들어 주며 광전극을 완성한다. 완성된 광전극과 상대전극을 sealant(SX 1170-60, Solaronix)를 이용해 100℃에서 접합하고 구멍을 통해 전해질(0.5M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-tertbutylpyridine in acetonitrile)을 주입한 뒤 커버글라스와 sealant를 이용해 막아주면 DSC가 완성된다.

2.1.3 결과 측정

디지털 소스 미터(Keithley Instruments Inc, Model 2400)를 이용하여 1 sun(100mW/cm²) 조건에서 완성된 DSC의 I-V특성을 측정했으며 소성온도에 따른 상대전극의 형상을 관찰하기 위해서 전자 주사 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 제작된 상대전극 표면을 관찰하였다. 또한 전기화학분석기(Biologic science instrument, SP-150)를 이용해서 cyclic voltammetry와 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 측정하여 상대전극의 특성과 DSC 내부의 전자 이동의 특성에 대해 분석하였다.

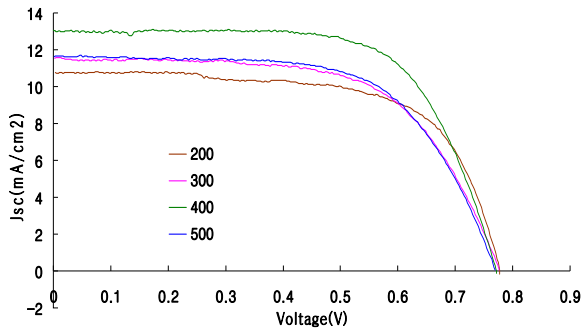
2.2 실험결과

표 1과 그림 2는 소성온도에 따른 DSC의 특성과 I-V특성 곡선이다. 아래와 같이 개방전압은 모든 경우에서 거의 동일하게 나타났으나 전류밀도에서 많은 차이를 보였다. 200℃에서 가장 낮은 전류밀도가 나타났으며 300℃와 500℃에서 약간 증가하였으나 여전히 전류밀도가 낮게 나타났다. 하지만 400℃일 때 전류밀도가 최대로 나와서 가장 높은 효율을 얻었다. 이러한 차이는 상대전극 제조 조건에 따라 상대전극 특성이 변

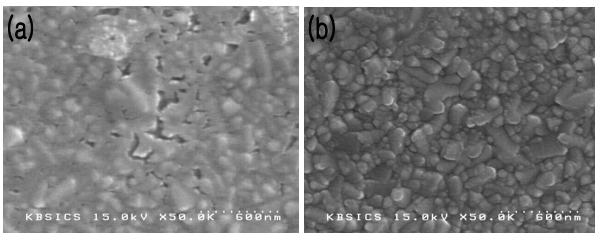
화하기 때문이라고 할 수 있으며 400°C에서 산화, 환원의 촉매 역할에 유리한 조건이 형성됨을 알 수 있다.

〈표 1〉 Pt solution 소성온도에 따른 I-V특성

(°C)	Voc (V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	efficiency (%)
200	0.78	10.83	0.65	5.51
300	0.78	11.90	0.60	5.55
400	0.77	13.10	0.67	6.80
500	0.77	11.69	0.63	5.67

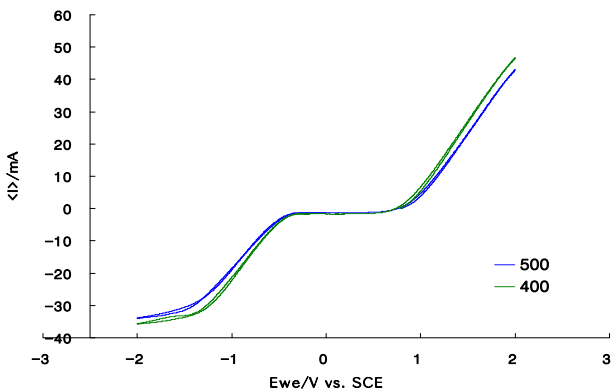


〈그림 2〉 Pt solution 소성온도에 따른 I-V특성 곡선



〈그림 3〉 Pt solution 소성온도에 따른 상대전극 SEM image (a)200°C (b)400°C

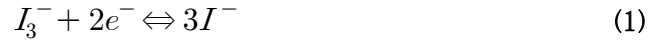
그림 3은 각각 200°C와 400°C에서 Pt solution을 소성했을 때의 SEM image이다. 그림에서 보듯이 200°C 소성조건에서는 FTO 기판이 Pt solution에 의해 거의 평평하게 덮여 있어 표면이 완만하지만 400°C 소성조건에서는 Pt solution이 얇게 도포되어 표면이 매우 거칠음을 확인할 수 있다. 이는 소성온도가 올라가면서 Pt층의 두께가 줄어들어 표면의 거칠기가 커진 것이다. 상대전극의 거칠기가 커질수록 전해질과 맞닿는 부분 즉, 비표면적이 늘어나므로 산화, 환원반응이 더욱 활발해진다. 따라서 소성온도가 200°C에서 400°C로 갈수록 상대전극의 촉매반응성이 좋아지게 되어 400°C일 때 가장 좋은 효율을 보이게 된다.



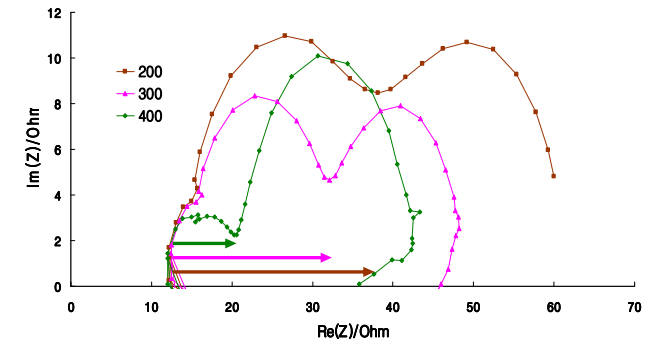
〈그림 4〉 Pt solution 소성온도에 따른 cyclic voltammety 곡선이다.

Cyclic Voltammety는 상대전극에서의 산화, 환원반응 정도를 알 수 있는 그래프로 음의 peak값은 식(1)의 반응과 관계된 산화, 환원 반응 정도를, 양의 peak값은 식(2)과 관련된 산화, 환원반응 정도를 나타낸다.

peak값이 클수록 I_3^-/I^- 의 산화, 환원 반응이 활발함을 의미한다[4].



그림에서 보듯이 400°C에서 소성했을 때가 500°C에서 소성했을 때보다 높은 peak값을 가진다. 이는 500°C보다 400°C에서 소성했을 때가 I_3^-/I^- 의 산화, 환원반응이 활발함을 의미한다. 500°C가 더 높은 온도임에도 불구하고 400°C보다 낮은 산화, 환원 반응을 보이는 것은 지나친 소성작용으로 인해 Pt가 기판 전체에 골고루 도포되지 않았기 때문으로 판단되어진다.



〈그림 5〉 Nyquist Diagram (EIS)

그림 5는 각 소성온도에 따라 제작된 DSC의 EIS분석결과를 나타낸 Nyquist diagram이다. Nyquist diagram에서 첫 번째 반원은 상대전극에서의 전자 이동과 관련된 저항 성분, 두 번째 반원은 TiO_2 /염료/전해질 계면에서의 전자 이동과 관련된 저항 성분을 나타낸다. 세로축은 Capacitor 성분이나 DSC는 DC조건에서 동작하므로 가로축이 실제 DSC 성능에 영향을 미치는 내부 저항 성분이다. DSC 제작 시 200, 300, 400°C 모두 Pt solution 소성온도를 제외한 다른 조건은 모두 동일하므로 두 번째 반원은 모두 비슷한 크기이지만 첫 번째 반원은 400°C < 300°C < 200°C순으로 커짐을 보인다. 이는 400°C에서의 상대전극 저항 성분이 가장 낮음을 의미한다. 결과적으로 400°C에서 소성했을 때 상대전극의 비표면적이 가장 높아서 산화, 환원반응이 활발하게 일어나므로 전자 이동 저항이 가장 낮고 전류 밀도도 높게 나타나 효율이 가장 높게 나타난다.

3. 결 론

Pt는 우수한 촉매반응성과 전도성으로 DSC의 촉매로서 널리 쓰인다. 이런 Pt를 촉매로 사용하기 위해서는 투명전극에 도포를 해야 하는데 방법은 크게 sputtering 이용한 물리적 방법과 Pt solution을 이용한 화학적 방법이 있다. 이 중 화학적 방법은 적절한 온도에서의 소성과정이 필요하며 이 조건에 따라 상대전극의 특성이 달라지므로 이에 따른 특성연구가 필요하다. 본 논문에서는 적절한 소성온도를 찾기 위해 각 200, 300, 400, 500°C에서 소성을 하여 제작한 DSC의 특성을 비교했다. 그 결과 400°C에서 가장 넓은 비표면적을 보였고 이로 인한 활발한 산화, 환원 반응으로 전자 이동 저항 성분이 줄어들어 가장 높은 효율을 얻을 수 있었다.

[참 고 문 헌]

[1] Jae Kwan Lee, Jae-Joon Lee, "A perspective of Hybridization Technology for Next-Generation Solar Cells", Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 13, No.1, 1-9, pp.1-9, 2010
 [2] Takuro 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(I_3^-) reduction in dye-sensitized solar cells", Electrochemistry Communications, Vol. 10, Iss.7, pp.1087-1089, 2008
 [4] Zhen Huang, Xizhe Liu, Kexin Li, Dongmei Li, Yanhong Luo, Hong Li, Wenbo Song, LiQuan Chen, Qingbo Meng, "Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells", Electrochemistry Communications Vol.9, pp.596-598, 2007