

ZnO 나노분말을 이용한 염료감응형 태양전지

김현주, 이동윤, 송재성, 구보근
한국전기연구원 전자기소자연구그룹

Dye-sensitized solar cell using ZnO nano-powder

Hyun-Ju Kim, Dong-Yun Lee*, Jae-Sung Song and Bo-Kun Koo
Electric & Magnetic devices research group, KERI

Abstract

근래에 TiO₂를 이용한 염료감응형 태양전지에 대한 연구가 많이 진행되어 이미 실용화 단계에 이르고 있다. 그러나, 이러한 TiO₂를 이용한 태양전지 효율이 한계에 이르러 이를 향상시키기 위한 노력이 다방면에서 이루어지고 있다. 이에 본 연구에서는 넓은 밴드갭 직접형 반도체재료로서, 전기적, 열적, 광학적, 촉매 특성이 우수하고, 압전성이 크고 광투과성 및 형광성이 매우 우수하여, 현재 여러 전자사업 분야에서 사용될 뿐만 아니라, 태양전지분야에서도 최근 관심이 증대되고 있는, ZnO를 이용하여 TiO₂ 대체 전극재료로서의 가능성을 고찰하였다.

ZnO 슬러리는 유계 방법을 이용하여 제조하였고, 막은 닥터 블레이드(doctor blade)법에 의해 TCO 위에 형성되었다. 원료 분말 및 막의 형상은 FE-SEM에 의해 확인되었다. 형성된 막은 다양한 조건에서 소결하여, 최종적으로 샌드위치형 염료감응형 셀을 제조한 후 효율을 측정 비교하여 태양전지의 활성 전극 재료로서 적절한 ZnO 조건을 예측할 수 있었다.

Key Words : ZnO, nano-powder, Dye-sensitized solar cell (DSC), efficiency

1. 서론

오늘날 염료감응형 구조의 태양전지는 대부분의 경우 높은 표면적 및 나노 다공질 구조를 가진 TiO₂를 중심으로 연구되어 왔다[1-3]. 이에, 많은 연구가 진행되어, 이미 실용화 단계에 이른 TiO₂ 염료감응형 전지의 경우도 효율이 한계에 이르러 이를 향상시키기 위한 노력이 다방면에서 이루어지고 있다. 이에 대한 노력으로, 고 효율 구조를 찾는 것과 동시에 나노 구조의 다른 산화물에 대한 광전극 특성을 이해하고 이를 이용한 태양전지를 제조하는 연구가 진행되고 있다.

이와 관련하여, 근래에 SnO₂, CdS, ZnO 및 CdSe 등 반도체 나노 구조 재료들을 이용한 전극의 광전 변환 특성에 대한 연구결과가 많이 보고되고 있다[4]. 이에 본 연구에서는 다양한 전극 재료들 중에서 wide 밴드갭 직접형 반도체재료로서, 전기적, 열적, 광학적 특성뿐만 아니라, 압전성이

크고 광투과성 및 형광성이 매우 우수한 이점을 가지고 있어, TiO₂ 활성 전극의 대체전극으로 관심의 대상이 되고 있는 ZnO를 이용하여 나노 구조의 ZnO 막을 형성하고 셀을 제조하여 그 특성을 관찰하고, 태양전지의 활성전극 재료로서 활용 가능성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 공정과정

ZnO는 Aldrich사의 상용분말(99.99%, ≍ 50nm) 및 초음파 분무 가열법에 의해 제조된 분말을 초기물질로 사용하였다.

염료감응형 태양전지의 활성 전극으로 사용하기 위해 ZnO 분말을 그림 1과 같은 방법으로 슬러리를 제조하였다. 우선, 4-hydroxy benzoic acid를 무수알콜에 완전 용해시킨 다음 ZnO 분말을 넣고 혼합한 후, 이 혼합물이 균일한 페이스트를 형성할

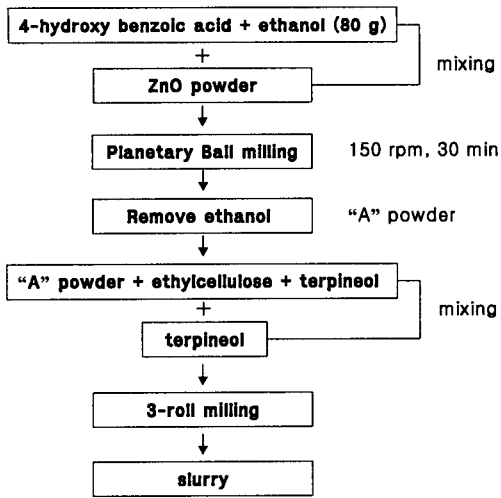


그림 1 슬러리 제조 공정도

Fig 1 The schematic diagram of experimental procedure for fabrication the slurry

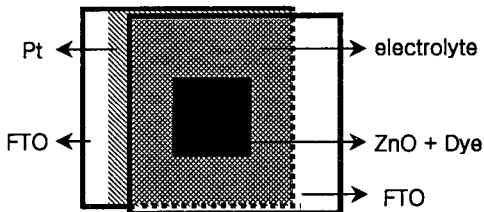


그림 2. 염료감응형 태양전지의 윗면

Fig. 2. Top view of dye-sensitized solar cell

때까지 고에너지 불밀링하였다. 이렇게 준비된 페이스트는 에탄올을 완전히 제거하기 위해 진공 데시케이터를 이용하여 압축 분말로 만들었고, 얻어진 분말은 5%의 ethylcellulose가 포함된 anhydrous terpinol에 천천히 섞어서 균질한 혼합물을 형성시켰다. 이 과정에서 terpinol을 조금씩 첨가하여 원하는 점도를 맞추고 3-roll milling으로 마무리하여 적정 조건의 페이스트를 제조하였다.

위와 같은 방법으로 제조된 페이스트는, 가시광 영역에서 약 80%의 투과율을 가지고 약 $14\Omega/\square$ 의 면저항을 가지는 FTO 전도성 glass 위에 닥터 블레이드 방법으로 막을 형성하였다. FTO glass 위에 형성된 ZnO 막은 슬러리에 포함된 유기물을 제거하기 위해 air 분위기에서 $4^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 승온율로 250°C 까지 올린 후 30분 동안 열처리되었고, 입자

사이의 necking 형성을 위해 각각 450°C 1시간 및 650°C 10분, 30분 및 1시간 동안 소결처리 하였다. 소결된 ZnO막을 N3 염료에 6시간동안 침지시켜 염료를 표면에 흡착 시킨 후 전기도금 된 상대전극과 샌드위치형으로 집합하여 그림 2와 같은 모양으로 태양전지를 형성하였다.

2.2 특성측정

형성된 막의 구조적 특성은 FE-SEM을 사용하여 조사하였으며, 제조된 전지의 short-circuit photocurrent (J_{sc})와 open-circuit voltage (V_{oc})는 monochromator와 Keithley 2400 source meter로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

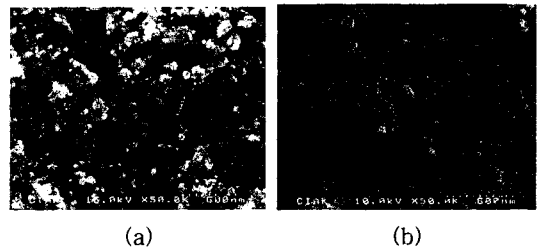
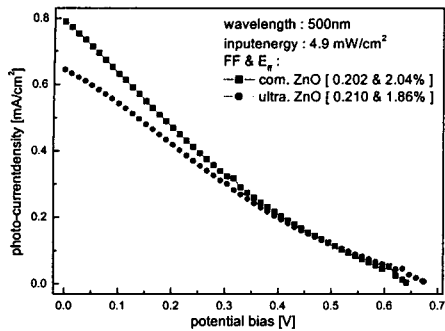


그림 3 2종 ZnO 분말 및 막의 표면 형상

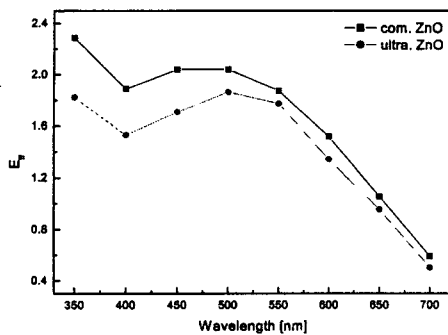
Fig 3. FE-SEM image of commercial powder(a) and ZnO powder by ultrasonic spraying heating method (b).

상용분말 및 초음파 분무가열법에 의해 제조된 분말에 대한 FE-SEM 사진을 그림 3에 나타내었다. 원료 분말의 경우 그림 3에서 보는 것과 같이 입자들은 두 가지 모두 결정화가 잘되어 표면이 매우 안정한 single crystal 상태로 존재하는 것으로 나타났다. 한편, 입자 크기면에서는 상용 분말의 경우 평균 입도가 약 50nm 로 상대적으로 균일하게 분포함에 비해, 초음파 분무가열법에 의해 제조된 분말은 약 $60\sim 240\text{nm}$ 범위의 광범위하고 불균일한 입도 분포를 나타내었다.

이러한 입도 분포를 갖는 ZnO 분말을 이용한 막의 450°C 1시간 소결조건은, 일반적인 ZnO 활성전극의 소결이 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서 최소 30분 유지하는 것으로 알려져 있는 조건을 참조하여 선택되어졌다[5,6]. 소결된 ZnO막은 N3



(a)



(b)

그림 4. 450°C 1시간 열처리된 2종 ZnO 태양전지에 대한 500nm에서의 I-V 및 파장별 효율 특성
Fig.4. I-V characteristics in 500nm (a), and efficiency versus wavelength (b) for ZnO solar cell annealed at 450°C for 1hr.

염료에 6시간 침지하고 전기도금된 상대전극과 접합한 후 전해질을 주입하고 최종실링하여 효율 측정을 위한 태양전지 셀을 완성하였다.

그림 4는 제조된 태양전지에 대해 500nm에서의 J-V 특성 및 파장별 효율 곡선을 나타낸 것이다. 그림 4(a)에서 500nm의 파장특성만을 비교한 것은 그림 5에서 보는 것처럼 염료의 광흡수 특성이 500nm에서 가장 우수하기 때문이다. 그림 4(b)는 염료의 흡수 영역에 해당하는 350~700nm의 파장에서 slit size를 20nm로 두고 50nm 간격으로 I-V를 측정하고 파장별 효율을 구해서 비교한 것이다.

그림 4에서, 450°C에서 1시간 열처리 한 경우 두 샘플 모두 저조한 효율 특성을 나타내었다. 이의

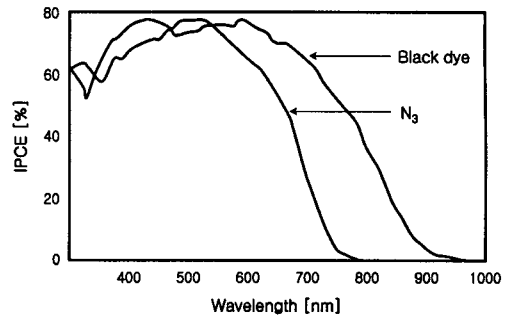
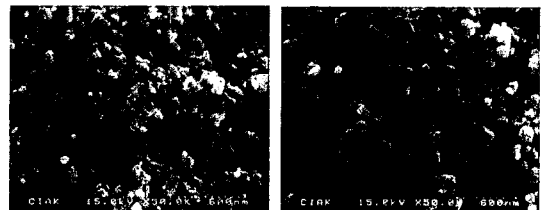


그림 5. 입사파장에 따른 N3 및 black dye에 의한 DSC의 IPCE.

Fig. 5. Incident photon to current conversion efficiency (IPCE) of DSC by N3 and black dye as a function of excitation wavelength[7].



(a)

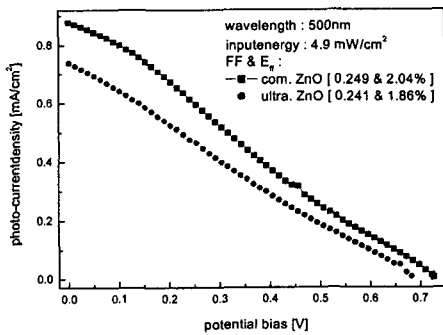
(b)

그림 6 2종 ZnO 분말 및 막의 표면 형상
Fig 6. FE-SEM image of film based on commercial ZnO (a) and ZnO by ultrasonic spraying heating method (b).

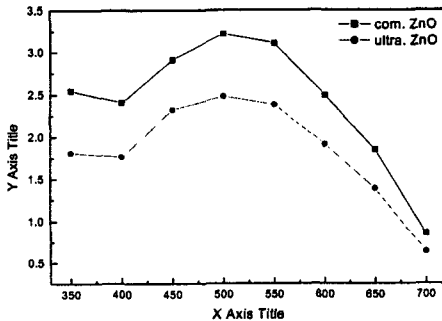
한 가지 원인으로, 그림 3과 6의 FE-SEM 결과에서 보듯이, 두 가지 ZnO 분말은 단결정 상태의 안정한 표면을 지니고 있어 높은 표면 에너지를 지니는 p-25 TiO₂와 비교하여 낮은 소결 구동력을 지니므로 입자간 necking 형성이 불량하기 때문에 사료된다. 따라서, 원하는 necking을 형성시키기 위해서는 고온 소결 또는 저온 장시간 소결조건이 요구되어진다.

이에 따라, 650°C를 기준으로 10분, 30분 그리고 1시간 열처리하여 셀을 제조하고 특성을 측정해 보았다. 그 결과, 650°C 30분 열처리한 샘플의 경우가 가장 좋은 특성을 보였으며, 450°C 열처리에 비해 FF 및 효율 특성이 크게 개선된 것으로 나타났

다. 650°C 30분 열처리된 두 종류 샘플의 500nm에서 측정된 J-V 곡선 및 파장 변화에 따른 효율 그래프를 그림 7에 나타내었다. 그림 7의 결과에서 보듯이 그림 4의 결과에 비해 FF 및 Eff가 상용분말의 경우 0.249 및 3.22%, 전기폭발법에 의해 제조된 분말을 이용한 셀의 경우는 0.241 및 2.48%로 450°C 열처리에 비해 좋은 특성을 보이는 것으로 나타났다.



(a)



(b)

그림 7. 650°C 30분 열처리된 2종 ZnO 태양전지에 대한 500nm에서의 I-V 및 파장별 효율 특성
Fig.7. I-V characteristics in 500nm (a), and efficiency versus wavelength (b) for ZnO solar cell annealed at 650°C for 30min.

4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 활성전극으로 일반적으로 사용되고 있는 TiO₂를 대체할 재

료로서, 현재 관심의 대상이 되고 있는 나노 다공질 ZnO 반도체 전극을 이용한 염료감응형 태양전지를 제작하고, 그 특성을 측정하였다.

원료 분말은 평균 입자 크기가 약 50nm로 상대적으로 균일한 분포를 지닌 분말과, 약 60~240nm 범위의 광범위하고 불균일한 입도 분포를 지닌 두 가지 분말을 사용하였다. 이러한 원료 분말을 이용하여 ZnO 활성 전극을 만들고 일반적으로 알려진 온도 조건과 유사한 450°C 1시간 조건에서 소결된 막을 이용한 태양전지의 경우 두 종류 모두 2%대의 저조한 효율을 보였다. 이 문제를 극복하기 위하여 650°C 30분 열처리한 결과 입도가 균일한 분말의 경우 FF 및 효율의 경향성 있는 향상을 확인할 수 있었으며 입도 분포가 불균일한 분말의 경우는 향상 폭이 상대적으로 저조하였다.

따라서, 본 연구의 결과들로 미루어보아 ZnO를 이용한 태양전지 제조에 있어 소결시 과도한 입자 성장이 일어나지 않아 표면적이 크고, necking이 잘 형성되는 필연적인 재료를 사용해야함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] B. O'Regan, M. Gratzel, Nature 353, 737, 1991.
- [2] A. Hagfeldt, B. Didriksson, T. Palmqvist, H. Lindstrom, S.Sodergren, H. Rensmo, S.-E. Lindquist, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 31, 481, 1994.
- [3] A. Hagfeldt, M. Gratzel, Acc. Chem. Res. 33, 269, 2000.
- [4] Hoyer, P.; Weller, H.J. Phys. Chem. 99, 14096-14100, 1995.
- [5] K. Keis, L. Vayssieres, H. Rensmo, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, J. electrochem. Soc. 148, A149, 2001.
- [6] H. Rensmo, K. Keis, H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Solrand, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, L.N. Wang and M. Muhammed, J. Phys. Chem. B, 101, 2598, 1997.
- [7] T. Trupke, M.A. Green, and P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons", J. Appl. Phys., vol. 92, p. 1668, 2002