

소결 온도 변화에 따른 TiO₂ 전극의 AFM 표면형상 비교 및 DSC 효율 특성

김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성
한국전기연구원

AFM morphology of TiO₂ electrode with differential sintering temperature and efficiency properties Dye-Sensitized solar cells

Hyun-Ju Kim, Dong-Yun Lee, Bo-Kun Koo, Won-Jae Lee and Jae-Sung Song
KERI

Abstract : In order to improve the efficiency of dye-sensitized solar cell (DSC), TiO₂ electrode screen-printed on transparent conducting oxide (TCO) substrate was sintered in variation with different temperature(350 to 550 °C). TiO₂ electrode on fluorine doped tin oxide (FTO) glass was assembled with Pt counter electrode on FTO glass. I-V properties of DSC were measured under solar simulator. Also, effect of sintering temperature on surface morphology of TiO₂ films was investigated to understand correlation between its surface morphology and sintering temperature. Such surface morphology was observed by atomic force microscopy (AFM). From the measurement results, at sintering temperature of 500 °C, both efficiency and fill factor of DSC were mutually complementary, enhancing highest fill factor and efficiency. Consequently, it was considered that optimum sintering temperature of α -terpinol included TiO₂ paste is at 500 °C.

Key Words : Dye-sensitized solar cell, sintering, AFM, efficiency

1. 서 론

재생에너지원의 개발이 시급한 현 시점에서 대체 에너지원으로서 가장 주목받고 있는 것이 바로 태양전지이다. 특히, 상온에서 제작이 가능하고 제조공정이 간편하고 가격이 저렴하며 쉬운 박막 형성방법과 대면적화가 가능한 유기태양전지 분야에 대한 관심이 급증하고 있으며, 이에 대한 연구가 다방면에서 이루어지고 있다. 이러한 연구 흐름의 일환으로서, 본 연구실에서는 유기계 태양전지의 다양한 분야 중 식물의 광합성 원리를 응용한 태양전지인 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSC)를 제조하여 다양한 관점에서 그 특성을 평가하고 개선해나가고자 노력하고 있다 [1-3].

본 연구에서는 DSC의 효율을 개선하기 위한 방법으로 FF에 초점을 두었으며, 이를 향상시키기 위한 방법으로 투명 전도성 기판 위에 형성시킨 TiO₂ 전극 막의 소결 과정에서 온도조건을 달리하여 얻은 전극으로 태양전지를 제조한 후 소자의 특성을 측정하고 비교하였다. 또한 AFM을 이용하여 소결 조건이 다른 박막의 표면 이미지를 얻어, 소결 온도 조건이 박막의 morphology에 어떠한 변화를 주는지, 그리고 morphology 변화와 효율 변화가 어떠한 관계를 가지는지 비교·분석하였다.

2. 실험

DSC의 활성전극으로서의 TiO₂ 전극막을 제조하기 위해 Degussa AG 사의 P25 TiO₂ 나노분말을 출발 물질로 사용하여 페이스트를 제조하였으며, 페이스트 제조 과정에 대한 자세한 설명은 참고문헌 [4]에 잘 나타나있다.

제조된 페이스트는 F-doped SnO₂ (FTO) 전도성 유리기판 (%T=80%, R_s≒14Ω/□) 위에 스크린 프린팅 방법으로

막을 형성하였다. FTO 기판 위에 형성된 TiO₂ 막은 슬러리에 포함된 유기물을 제거하기 위해 air 분위기에서 5 °C/분의 승온율로 250 °C까지 올린 후 30분 동안 열처리되었고, 입자 사이의 necking 형성을 위해 350 °C~550 °C 까지 50 °C 간격으로 1시간동안 소결하였다. 소결된 TiO₂ 막은 RuL2 (NCS)2 [L=2,2'-bipyridy-4,4'-dicarboxylic acid] (N3) 염료에 24 시간동안 침지시켜 염료를 표면에 흡착시킨 후 전기도금 된 상대전극과 샌드위치형으로 접합하여 그림 1과 같은 모양으로 태양전지를 형성하였다.

형성된 막의 구조적 특성은 Atomic force microscopy (AFM, model XE-100; PSIA)을 사용하여 조사하였으며, 제조된 전지의 단락전류 (short-circuit photocurrent, I_{sc})와 개방전압 (open-circuit voltage, V_{oc})은 Xe 백색광과 AM 1.5 filter로 구성된 solar simulator와 Keithley 2440 source meter로 측정하였다.

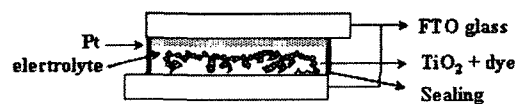


그림 1. 염료감응형 태양전지의 구조

3. 결과 및 고찰

태양전지의 앞면 전극(front electrode)으로 적용하기 위해 350~550 °C 온도 범위에서 50 °C 간격으로 한 시간 동안 소결된 TiO₂ 막을 사용하여 제조된 DSC의 전형적인 J-V 그래프를 그림 2에 나타내었다.

주어진 소결온도조건에 따른 특성평가 결과, 450 °C이하에서 소결된 TiO₂ 전극을 가진 DSC의 V_{oc}는 약 0.5~0.55V였고, J_{sc}는 약 1.2~1.4 mA/cm²의 값을 나타내었다. 500 °C의 경우 V_{oc}는 약 0.6V였고, J_{sc}는 약 1.3 mA/cm²였다. 마지막

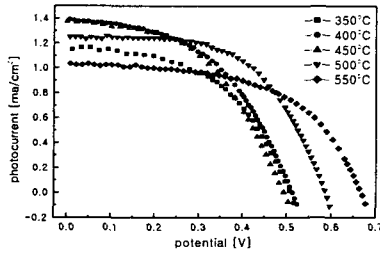


그림 2. 소결 온도 변화에 따른 DSC의 J-V 그래프; light intensity=5 mW/cm².

으로, 550°C의 경우는 약 0.69V의 V_{oc} , 약 1.05 mA/cm²의 J_{sc} 를 가지는 것으로 나타났다. 이와 같은 V_{oc} 및 J_{sc} 를 갖는 DSC의 FF 및 E_{ff} 를 계산하여 그림에 표기하였다. 그림 2에서 나타난 것과 같이, 450°C 이하의 온도에서는 상대적으로 V_{oc} 가 작고 J_{sc} 가 높으며, FF가 떨어진다. 이에 비해 열처리 온도가 500°C 이상으로 높아지면, V_{oc} 가 증가하고 J_{sc} 가 소폭 감소하는 경향을 나타내면서 FF는 향상됨을 확인할 수 있다.

DSC의 성능 지표인 FF와 E_{ff} 의 값을 결정하는 측정 변수로서의 J_{sc} 와 V_{oc} 의 경우, J_{sc} 값은 염료의 흡착량에 의해 크게 좌우되므로 표면적의 크기에 비례하고, V_{oc} 값은 TiO₂ 전극막의 소결도에 비례하여 결정된다. 일반적으로, 소결도가 높으면 입자간 link 특성이 좋아지고 표면적은 감소하는 반면, 소결도가 낮으면 link는 약하나 표면적은 넓다. 따라서, V_{oc} 값을 높이기 위해 소결 온도를 증가시키면 J_{sc} 값이 줄어들고, J_{sc} 값을 높이기 위해 소결 온도를 낮추면 V_{oc} 값이 작아지게 되어 V_{oc} 와 J_{sc} 사이 모순된 현상(counter effect)이 나타나게 된다. 그러므로, counter effect를 최소화하여 최고 E_{ff} 및 FF를 얻기 위한 적정 소결 조건을 찾는 연구가 중요하다. 이러한 현상을 이해하기 위한 방법으로 소결된 TiO₂ 막의 표면을 AFM을 이용하여 관찰하였으며, 결과를 그림 2에 나타내고 J-V 특성과 비교하였다.

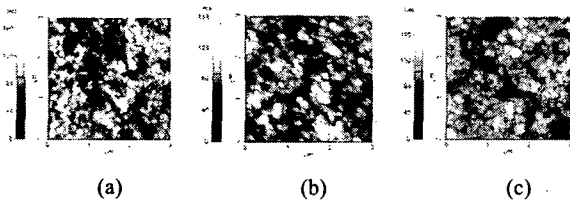


그림 3. 소결 온도 변화에 따른 TiO₂ 막의 AFM 표면 형상; (a) 350°C, (b) 450°C and (c) 550°C

AFM 결과로부터 TiO₂ 막의 소결 온도가 달라짐에 따라 입자의 크기, 기공의 크기와 분포 및 입자의 응집(agglomeration) 정도가 달라짐을 확인할 수 있으며, 이러한 현상은 입자간 necking과 밀접한 연관성을 가진다. 그림 3(a)에서 나타나듯이 열처리 온도가 상대적으로 낮은 경우, 입자 크기는 작고 necking이 제대로 이루어지지 않아 기공이 많다. 이에 비해, 그림 3(b) 그리고 (c)에서 나타나듯, 열처리 온도가 높아지면서 입자의 크기가 커지고 작은 기공은 큰 기공에 흡수되어 사라지게 되면서, 입자간

응집 현상이 눈에 띄게 나타남을 확인할 수 있다. 또한 그림 3의 흐름으로부터, 550°C 이상의 더 높은 온도에서 열처리하게 되면 과잉응집(over agglomeration)이 일어나게 되어 태양전지의 특성을 저하시키는 요인으로 작용할 것으로 사료되어진다.

또한, 이러한 표면형상 변화로부터 효율에 직접적으로 영향을 주는 염료의 흡착량이 달라지게 되고 결국 입사광의 흡수 정도도 달라져 궁극적으로 그림 3에 표기한 것과 같은 E_{ff} 및 FF의 차이를 가져오는 것으로 사료된다.

이상의 결과들로부터, 본 연구에서 제조된 α -terpinol과 P25 나노 분말을 이용한 유계 TiO₂ paste를 DSC의 앞면 전극으로서 활용을 위한 최적의 necking, pore 및 입자 크기 등의 조건을 가지는 온도는 약 500°C임을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 중요 구성요소 중의 하나인 TiO₂ 반도체 전극의 소결온도 조건을 달리하여 DSC를 제조한 후, 전극의 소결 온도조건에 의한 소결도 변화에 따른 FF와 E_{ff} 특성을 비교·평가하였다. 또한 AFM을 통해 얻은 표면 형상으로부터 입자 사이 necking, pore 그리고 입자 크기 등을 비교하여 우리가 제조한 유계 TiO₂ 페이스트를 사용하여 제조한 전극의 적정 열처리 온도를 제시하였다.

AFM을 통한 표면 형상 및 I-V 특성 평가 결과, 500°C에서 소결된 전극을 이용하여 제조된 DSC가 입자 크기, 기공의 크기 및 응집 정도가 상대적으로 적절하게 형성되어 V_{oc} 와 J_{sc} 가 상호 보완된 값을 가져 개선된 FF와 E_{ff} 를 나타냄을 알 수 있었다. 따라서, 전반적인 결과를 종합해 볼 때, 우리가 제조한 유계 P25 TiO₂ 막을 태양전지의 앞면전극으로 적용한 DSC가 최고의 E_{ff} 및 FF를 가지는 온도는 약 500°C로 판단된다.

참고 문헌

- [1] 김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성, 이대열, "Electrochemical Properties of Carbon nano-tube as the Counter electrode of Dye-sensitized solar cell", 전기전자재료학회논문지, vol. 17, No. 10, p.1090, 2004.
- [2] 구보근, 이동윤, 김현주, 이원재, 송재성, "스핀코팅법에 의해 제조되어진 나노다공질 TiO₂ 전극막을 이용한 염료감응형 태양전지", 전기전자재료학회논문지, vol. 17, No. 9, p.1001, 2004
- [3] D. Y. Lee, W. J. Lee, J. S. Song, J. H. Koh and Y. S. Kim, "Electronic surface state of TiO₂ electrode doped with transition metals, studied with cluster model and DV-X α method", Computational Materials Science. Vol. 30, p. 383, 2004,
- [4] 김현주, 이동윤, 이원재, 구보근, 송재성, "Comparison of electrical properties and AFM images of DSC with various sintering temperature of TiO₂ electrodes", 전기전자재료학회논문지, vol. 18, No. 6, 2005.