

ZnO 입자 다중 성장을 이용한 염료 감응형 태양 전지 제작

최진호*, 손민규*, 김진경*, 최석원*, K.Prabakar*, 김희제*
부산대학교*

Fabrication of dye sensitized solar cell by multiple growth of ZnO particle

Jinho Choi*, Min-Kyu Son*, Jin-Kyoung Kim*, Seok-Won Choi*, K.Prabakar*, Hee-Je Kim*
Pusan National University*

Abstract - 본 연구에서는 ZnO 입자 다중 성장을 이용하여 DSC를 제작하여 ZnO DSC의 가능성을 점검하고자 하였다. ZnO 입자 성장은 zinc acetate solution을 이용하여 seed layer를 제작한 후 zinc nitrate와 NaOH 혼합 용액에 다중성장 시킴으로써 완성되며 이를 이용하여 ZnO DSC를 제작하였다. 그 결과 ZnO가 입자형태로 얻어짐을 확인하고 ZnO DSC를 성공적으로 제작할 수 있었으며 ZnO 입자 성장 후 소성을 통해 ZnO DSC의 성능을 0.406%에서 1.385%까지 개선시킬 수 있었다.

1. 서 론

현재 대체 에너지원에 대한 세계적인 수요증가와 기후 변화에 대한 환경 개선 의식 때문에 지속 발전 가능하고 친환경적인 에너지 개발이 필수적이 되었다. 태양광 발전 시스템이 이 문제에 대한 해결 방법인 것은 확실하지만, 현재 태양광 전지 시장의 대부분을 차지하고 있는 결정질 실리콘 태양 전지는 제조 공정에서 나오는 오염물질과 높은 제조단가로 인해 상용화에 어려움을 겪고 있다. 이 때문에 종래의 실리콘 태양 전지의 대안으로서 1991년 스위스 로잔공대(EPFL)의 Michael Grätzel 교수가 개발한 염료 감응형 태양 전지(DSC : Dye-sensitized Solar Cells)[1]는 낮은 제조단가와 간단한 제조공정으로 실리콘 태양 전지를 대체할 차세대 태양 전지로 주목받기 시작하였다. 일반적으로 DSC는 전도성이 있는 투명 유리 기판에 다공성의 반도체 물질인 TiO₂를 도포하여 염료를 흡착시킨 광전극과 다른 면에 Pt를 도포해 만들어진 상대전극이 샌드위치 형태로 결합되고 그 사이가 산화·환원용 전해질로 채워진 형태로 되어있다. 이러한 DSC는 광전극에 입사된 빛에 의해 TiO₂에 붙어 있는 염료에서 전자가 생성되어 동작하게 된다. DSC를 제작하는데 있어서 TiO₂, SnO₂, In₂O₃, Nb₂O₅, ZnO 등이 사용되고 있으며, 이 중 TiO₂를 사용한 DSC의 효율이 11.1%로 가장 높은 효율을 보인다[2, 3, 4]. 현재 TiO₂ 대체 산화물에 대한 많은 연구가 선행되어지고 있으며 그 중 ZnO가 가장 유력한 후보로써 주목을 받고 있다. ZnO는 TiO₂와 비슷한 전기적 특성을 가지고 있고 TiO₂(3.2 eV)보다 높은 밴드갭 에너지(3.37eV)를 가지고 있어 더 높은 개방 전압을 가진 태양 전지로 제작이 가능하기 때문에 많은 연구가 진행되고 있으며[5, 6], 특히 나노입자, 나노와이어, 나노로드 등의 형태로 제작하여 태양 전지의 광전극으로 응용되어지고 있다[7, 8, 9]. 따라서 본 연구에서는 ZnO를 전도성이 있는 유리 기판에 입자형태로 도포하여 태양 전지를 제작하여 특성을 비교함으로써 ZnO DSC의 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 광전극을 위한 ZnO 입자 준비

전도성이 있는 FTO(Fluorine-doped tin oxide, 13Ω/cm², Hardtford Glass Co. Inc.) 기판을 1.3cm×1.6cm 크기로 자른 후, 아세톤, 에탄올, 증류수 순서로 담구어 초음파 세척기(DH D300H, DAIHAN)를 이용하여 각각 10분간 세척한다. 그 후, 질소 가스를 분사해서 FTO 표면에 남아 있는 수분을 제거한다. Seed layer 제작을 위해 무수 에탄올(Ethanol Absolute, 99%, SIGMA-ALDRICH)에 zinc acetate(Zn(C₂H₃O₂)₂·2H₂O), SIGMA-ALDRICH)를 0.01M 용해시켜 솔루션을 준비한다. 그리고 스피너 코터(ACE-1020, DONG AH Trade. Co.)는 8000RPM을 유지하여 1ml의 zinc acetate용액을 FTO 기판에 코팅한다. 그 후, 코팅된 FTO 기판을 소성로(JSMF-140T, JS Research Inc.)에 넣어 130℃에서 120분, 180℃에서 60분, 260℃에서 120분간 소성을 시켜 ZnO 입자 다중 성장을 위한 seed layer를 완성한다. 소성 후, seed layer가 코팅된 FTO를 0.04M의 zinc nitrate(Zn(NO₃)₂·6H₂O, SIGMA-ALDRICH)와 0.8M의 수산화나트륨(NaOH, SIGMA-ALDRICH) 혼합 용액에 넣어 110℃에서 15분간 성장시킨 후 새로운 용액으로 교체하여 4회 실시 한다. 그리고 난 후 ZnO 입자를 성장시킨 기판을 소성로에 넣어 450℃에서 30분간 소성하여준다. 그 후, 0.3mM의 N719 염료(Ruthenium535bis-TBA (cis-bis(isothiocyanato)

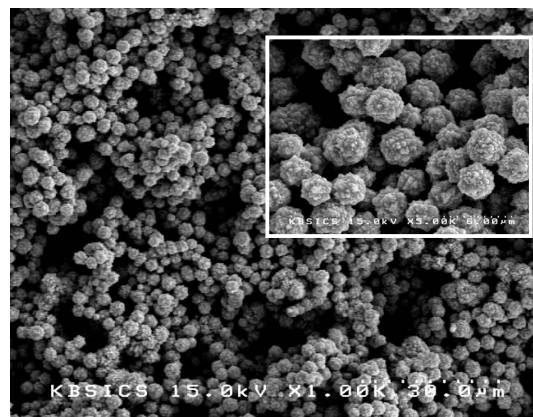
bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium)에 24시간 동안 침지시켜 염료를 흡착시켜 광전극을 완성하였다.

2.2 ZnO 광전극을 사용한 DSC 제작 및 측정

1.3cm×1.6cm 크기의 FTO 유리 기판에 Sand-blaster(FG 1-93, Sandmaster)로 pin-hole을 형성하고 앞에서와 같은 방법으로 세척을 한다. 그 후, Pt paste(Platisol T/SP, Solaronix)를 Doctor blade 방법으로 도포하고 소성로에 넣어 400℃에서 30분간 소성시켜 상대전극을 준비한다. 준비된 상대전극과 ZnO 광전극을 hot-melt sealing sheet(SX 1170-60, Solaronix)으로 100℃에서 10초간 열과 압력을 가해 샌드위치 구조로 접합시킨다. 다음으로 상대전극에 뚫여있는 pin-hole을 통해 전해질(0.5M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-tertbutylpyridine in acetonitrile)을 주입시킨 후 커버 글라스로 pin-hole을 막아 ZnO DSC를 완성한다. 완성된 태양 전지의 출력 특성은 소스미터(Model 2400, Keithley Instrument., Inc)를 사용하여 1sun(100mW/cm², AM 1.5)에서 측정하였다. ZnO 입자 형상 관찰을 위해 주사 현미경(SEM: Scanning Electron Microscope)을 이용하고 ZnO 입자에 흡착된 염료의 양을 측정하기 위해 0.1M의 수산화나트륨 용액에 광전극을 담구어 흡착된 염료를 떼어낸 후 분광광도계(UV/VIS Optizen 3220UV, Mecasys Co., Ltd)로 측정한다. DSC 내부 임피던스를 측정하기 위해 태양 전지 화학분석기(SP-150, BioLogic Science Instruments)를 사용하여 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 측정한다.

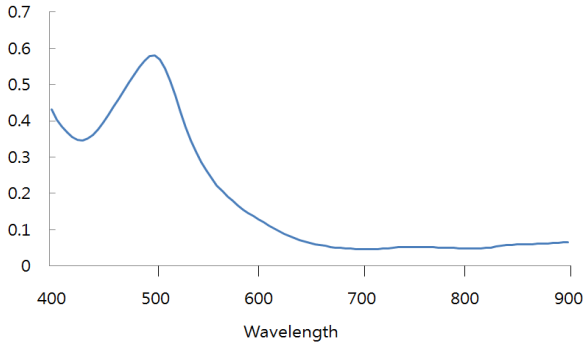
3. 결 과

그림 1은 FTO 전도성 기판의 ZnO 입자를 촬영한 SEM image다. 낮은 배율의 SEM image를 통해 전도성 기판위에 ZnO 입자가 다공성의 형태로 성장한 것을 확인 할 수 있으며, 고배율의 SEM image를 통해 ZnO가 입자형태로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 형성된 ZnO의 입자의 크기는 대략 5μm~6μm이다.



〈그림 1〉 ZnO 입자 SEM image

그림 2는 ZnO 입자에 흡착된 N719 염료의 흡수 스펙트럼이며, 500nm에서 염료의 흡수율이 가장 높게 나타남을 확인할 수 있다. 하지만 전체적으로 흡착된 염료의 양이 작음을 알 수 있는데 이는 ZnO 입자가 마이크로 스케일의 입자이므로 비표면적이 나노 사이즈의 입자일 때 보다 작기 때문이다.



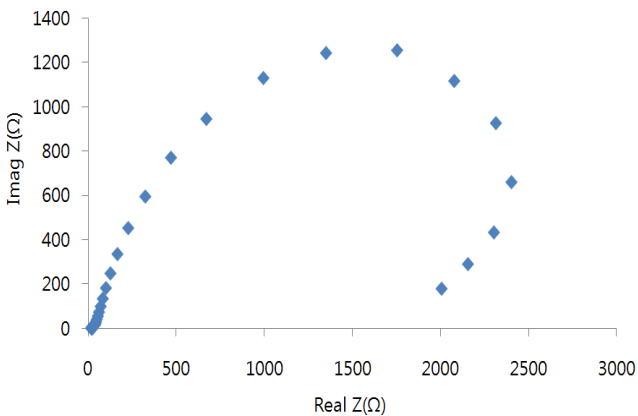
〈그림 2〉 ZnO 입자의 염료 흡착 스펙트럼

표 1은 다중 성장을 통해 생성된 ZnO 입자로 제작된 DSC와 ZnO 입자 성장 후 소성 과정을 거친 DSC의 특성을 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 소성 과정을 거치기 전에는 매우 낮은 전류 밀도에 의해 낮은 효율을 보이고 있는데 이는 그림 2에서 확인 하였듯이 흡착된 염료의 양이 적을 뿐만 아니라 그림 1에서 보듯이 ZnO 입자간의 결합이 좋지 않기 때문이다. 하지만 ZnO 입자 다중 성장 후 소성 과정을 거친 DSC의 경우 소성 전 DSC와 비교 하였을 때 전류 밀도와 효율이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 소성하기 전 ZnO 입자 사이 접촉이 좋지 않아 전자의 이동이 감소하여 전류 밀도와 효율이 감소하는데 반해, 소성 후 ZnO 입자들 사이의 접촉이 증가하여 DSC 내부 전자의 이동이 강화되기 때문이다. 이것은 DSC 내부 임피던스 분석을 통해 추가적으로 확인할 수 있다.

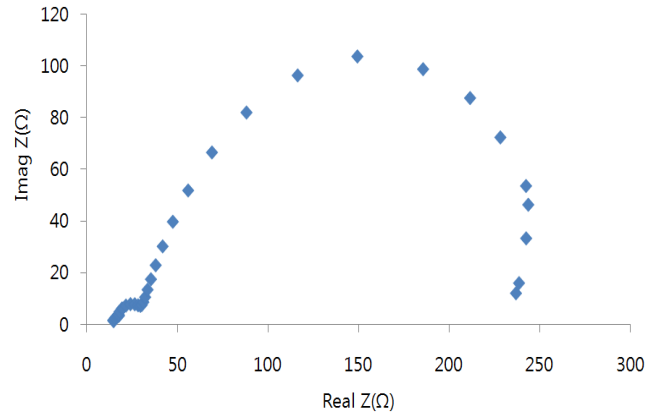
〈표 1〉 ZnO 입자로 제작된 태양 전지 효율 측정

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	efficiency (%)
소성 전	0.59993	0.66888	0.50705	0.40694
소성 후	0.61163	2.76519	0.40962	1.38555

그림 3은 ZnO 입자를 소성 전 EIS와 그림 4는 ZnO 입자를 소성 후 EIS를 나타낸 Nyquist plot이다. Nyquist plot의 반원들은 태양 전지 각 부분의 저항을 의미한다. 첫 번째 반원은 Pt 상대전극에서의 전자 이동과 관련된 저항을 나타내고 두 번째 반원은 ZnO/염료/전해질 계면에서의 전자 이동과 관련된 저항을 의미한다. 그림 3에서 보듯이 ZnO 입자 성장 후 소성 과정을 거치지 않은 DSC는 하나의 반원으로 나타나는데 이는 DSC내 내부 저항이 매우 커서 첫 번째 반원과 두 번째 반원이 합쳐져 하나의 반원으로 나타나기 때문이다. 또한 내부 저항이 약 2500Ω 까지 증가함을 확인할 수 있는데 이러한 큰 내부 저항에 의해 전자의 이동이 크게 감소하기 때문에 ZnO 입자 성장 후 소성 과정을 거치지 않은 DSC가 낮은 전류 밀도와 낮은 효율을 보이게 되는 것이다.



〈그림 3〉 ZnO 입자 소성 전 EIS 스펙트럼



〈그림 3〉 ZnO 입자 소성 후 EIS 스펙트럼

하지만 그림 4에서 보듯이 ZnO 입자 성장 후 소성 과정을 거친 DSC의 경우 첫 번째 반원과 두 번째 반원이 확실히 구분되고 내부저항이 250 Ω까지 감소하였음을 확인할 수 있다. 이를 통해 소성하기 전과 비교했을 때, 내부 저항이 1/10로 줄어들었음을 확인할 수 있다. 이는 소성 과정을 통해 ZnO 입자 간의 결합력이 강화되어 DSC내 전자 이동이 원활해 졌음을 의미한다. 이로 인해 소성 전보다 전류가 약 24%, 효율이 약 29% 증가하게 된다.

4. 결 론

본 실험에서는 seed layer를 활용한 다중 성장을 통해 얻어진 ZnO 입자를 통해 DSC를 제작하고 특성을 비교함으로써 ZnO DSC의 가능성을 확인하고자 하였다. 이를 위해 zinc acetate solution을 이용해 seed layer를 제작한 후, zinc nitrate와 NaOH 혼합용액에 침지하여 ZnO 입자를 다중 성장시켜 ZnO 입자 기반의 DSC를 제작하였다. 그 결과 ZnO가 입자 형태로 생성됨을 확인할 수 있었으며 다공성 구조를 통해 염료 흡착이 용이한 것을 확인하였다. 또한 이를 태양 전지로 제작 시 ZnO 입자를 성장 후 450℃로 열을 가해주면 ZnO 입자간의 결합력이 개선되어 내부 전자 이동을 수월하게 해주어 성능이 향상됨을 확인 하였다. 차후의 실험을 통하여 ZnO 입자의 크기를 더욱 줄여 염료 흡착량을 증가 시킨다면 더욱 효율적인 ZnO 기반의 DSC를 제작할 수 있을 것으로 기대한다.

[참 고 문 헌]

- [1] B'OREgan, M. Grätzel, "A low -cost, high-efficiency solar cell based on dye -sensitized colloidal TiO₂ films.", Nature Vol. 353, p. 737, 1991.
- [2] B. Lee and J.Kim, "Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cell by UV-O3 treatment of TiO₂ layer", Curr. Appl. Phys., Vol. 9, p. 404, 2009.
- [3] B. O'Regan, M. Grätzel, "Optical electrochemistry steady-state spectroscopy of conduction band electrons in a metal oxide semiconductor electrode", Chemical Physics Letters, Vol. 183, p. 89, 1991.
- [4] M. Durr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, "Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers", Nature, Vol. 4, p. 607, 2005.
- [5] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C.M. Lieber "Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species,", Science, Vol. 293. p.1455. 2001.
- [6] J. Wang, M.S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C.M. Lieber "Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires," Science, Vol.293, p.1455-1457, 2001.
- [7] Kwang-Sik Kim, Hyoun Woo Kim, "Synthesis of ZnO nanorod on bare Si substrate using metal organic chemical vapor deposition", physica, Vol. 328, p.368, 2003.
- [8] Li JY, Chen XL, Li H, He M, Qiao ZY, "Fabrication of zinc oxide nanorods", Journal of Crystal Growth, Vol. 233, p.5, 2001.