

차단막 코팅에 의한 염료 태양전지의 전하전송효율 개선에 관한 연구

논 문
60-2-18

Improvement of Charge Transfer Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells by Blocking Layer Coatings

최우진* · 김광태** · 곽동주*** · 성열문†

(Woo-Jin Choi · Kwang-Tae Kim · Dong-Joo Kwak · Youl-Moon Sung)

Abstract - A layer of TiO_2 thin film less than $\sim 200\text{nm}$ in thickness, as a blocking layer, was deposited by 13.56 MHz radio frequency magnetron sputtering method directly onto the anode electrode to be isolated from the electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSCs). This is to prevent the electrons from back-transferring from the electrode to the electrolyte (I/I_3^-). The presented DSCs were fabricated with working electrode of F:SnO₂(FTO) glass coated with blocking TiO_2 layer, dye-attached nanoporous TiO_2 layer, gel electrolyte and counter electrode of Pt-deposited FTO glass. The effects of blocking layer were studied with respect to impedance and conversion efficiency of the cells. The electrochemical impedances of DSCs using this electrode were R_1 : 13.9, R_2 : 15.0, R_3 : 10.9 and R_h : 82 Ω . The R_2 impedance related by electron movement from nanoporous TiO_2 to TCO showed lower than that of normal DSCs. The photo-conversion efficiency of prepared DSCs was 5.97% (V_{oc} : 0.75V, J_{sc} : 10.5 mA/cm², ff: 0.75) and approximately 1% higher than general DSCs sample.

Key Words : Dye-sensitized solar cells, Blocking layer, TiO_2 , RF magnetron sputtering

1. 서 론

현재 가장 많이 사용되고 있는 화석연료는 재생이 불가하여 매장량의 한계를 보이고 있고, 이산화탄소, 아황산가스 등의 발생물질은 심각한 환경오염을 유발하고 있다. 이산화탄소에 의한 온실효과는 지구 온난화의 원인이므로, 탄소배출이 필요 없는 신재생 에너지 기술에 대한 국가적 차원의 연구개발이 활발히 진행 중에 있다[1, 2]. 일반적으로 결정계 실리콘 태양전지는 약 16%대 이상의 높은 효율(모듈 기준)을 가지는 장점이 있으나, 원료인 폴리 실리콘의 수급 불안정과 고 순도화에 필요한 고온, 고비용의 공정방식 문제로 점차 경쟁력의 한계를 보일 것으로 예상되고 있다[3]. 이에 비해 염료 태양전지(Dye-sensitized solar cells; DSCs)는 원료의 자원 적 제한이 거의 없으며, 저온 및 비 진공 공정으로 인해 모듈제조 원가에 큰 비중을 차지하는 초기 투자비 부담이 적고, 기술개발에 따른 원가 혁신이 가능한 미래가치가 높은 저가의 태양전지로서 크게 주목받고 있다[4, 5]. 염료 태양전지(DSCs)의 특징은 전극기판의 재료나 염료를 바꿈으로써 형상이나 색체에 다양성을 갖도록 할 수 있다. 예를 들면 유리 기판을 플라스틱으로 전환하게 되면 유연성

(flexibility)를 갖는 태양전지로서 제작 가능하고, 다양한 색채를 구현할 수 있으므로 인테리어 겸용 태양전지로도 활용된다[6-8]. 현재 염료 태양전지의 기술 수준은 원천기술 보유자인 Gratzel 교수팀이 최고 변환효율 11%를 발표하고 있고[5], 국내외 기업에서 벤처수준의 파일럿 라인이 가동 중에 있다. 염료 태양전지가 상용화 단계에 본격적으로 진입하기 위해서는 고효율(High efficiency), 장기 안정성(Long-term stability), 그리고 저가격화(Cost-effectiveness)를 획기적으로 개선해야 한다. 그 중, 효율 향상은 가장 시급한 당면과제이며, 그동안 나노 다공질 TiO_2 산화물 전극과 염료의 성능 개선에 포인트를 두고 많은 연구가 진행되어 왔다[9-11]. 최근 염료 태양전지의 투명전도성막(Transparent conductive oxide; TCO)와 전해질 사이에 차단막(Blocking layer)을 형성하여 역 전자전달 반응(Back electron transfer reaction)과 같은 전하의 불필요한 반응이나 소모를 줄임으로써 셀 효율을 개선시키는 방안이 보고되고 있다[12, 13]. 차단막 형성방법으로써 주로 졸겔법이나 스프레이법 등이 사용되고 있으나 보다 효과적이고 치밀한 차단막 형성법이 요구되고 있다.

본 연구에서는 치밀하고 균일한 박막형성이 가능한 13.56 MHz의 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여, 역 전자전달 반응에 의한 셀 효율 저하를 효과적으로 방지할 수 있는 차단막 형성방법을 제시하고자 한다. 차단막 재료로서 TiO_2 를 사용하였고, 염료 분자(Ru계)가 화학적으로 흡착된 나노 입자 다공질 구조의 TiO_2 산화물 반도체를 동작전극으로 하여 염료 태양전지를 제작하여, 임피던스 및 광전변환 특성을 중심으로 차단막 형성에 의한 셀 효율 개선 효과를 고찰하였다.

* 준 회원 : 경성대학교 전기공학과 석사과정
** 정 회원 : 부산정보대학 전기자동차과 교수 · 공박
*** 정 회원 : 경성대학교 전기공학과 교수 · 공박
† 교신저자, 정회원 : 경성대학교 전기전자공학과 부교수 · 공박
E-mail : ymsung@ks.ac.kr
접수일자 : 2010년 11월 0일
최종완료 : 2010년 12월 0일

2. 셀 구조 및 원리

그림 1은 기존의 염료 태양전지와 본 연구에서 제시한 차단막을 이용한 염료 태양전지의 구조를 나타낸다. 기존 염료 태양전지의 구조는 유리기판/Nanoporous TiO₂, 염료/전해질/상대전극(Pt 코팅된 TCO Glass)으로 구성되어 있다(그림 1 참조). 염료 분자(Ru계)가 화학적으로 흡착된 나노 입자 다공질 구조의 TiO₂ 산화물 반도체 전극에 태양광이 입사되면, 먼저 염료분자가 여기되면서 전자-홀을 형성하게 되고, 이때 발생된 전자는 염료로부터 인접한 산화물 반도체(TiO₂)의 전도대로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 TCO층으로 전달되어 전류를 발생 유게 된다. 그리고 염료 분자에 생성된 홀은 산화/환원 전해질로부터 전자를 제공받아 기저상태로 복귀하게 되고, 이 때 산화된 전해질은 상대전극으로부터 전자를 공급받아 환원되면서 광전변환의 전 과정이 완성된다[6-8].

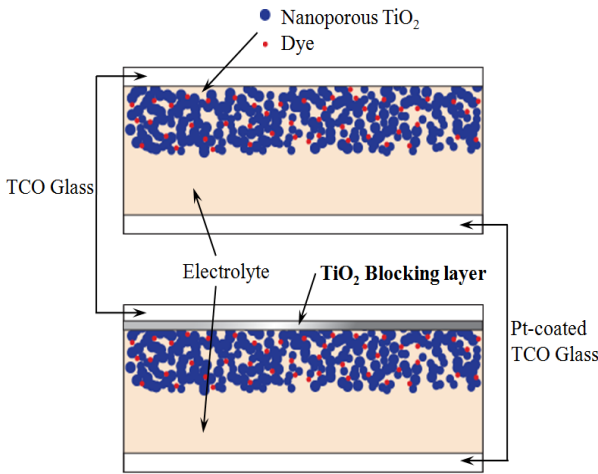


그림 1 기존 염료 태양전지(상)와 차단막을 코팅한 염료 태양전지(하)
 Fig. 1 General DSCs(up) and Blockgin layer coated DSCs(dwon).

염료 태양전지의 경우, 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자가 TCO층으로 주입되는 과정에서 투명전도성 전극으로 이동한 전자가 외부 회로로 가기 전에 전해질에 있는 산화 환원쌍인 I₃⁻와 만나 이를 환원시켜 3I⁻를 형성하는 반응을 할 수도 있는데, 앞서 언급한 바와 같이 이 반응을 역 전자 전달 반응 (back electron transfer reaction)이라고 한다. 그림 2는 역 전자 전달 반응을 나타낸다. 역 전자전달 반응은 염료 태양전지의 전류밀도 및 전압을 강하시켜 나노 다공질 TiO₂, 염료/전해질 간의 임피던스를 높이게 되고 효율저하의 원인이 된다. 따라서 이를 방지하기 위해서 투명전도성 전극 표면에 고 밀도 층의 차단막을 형성하면 효율을 향상시킬 수 있다. 그림 1과 같이 차단막을 코팅한 염료 태양전지의 구조는 TCO Glass/TiO₂ blocking layer/Nanoporous TiO₂, Dye/전해질/상대전극으로 구성되어 있다[12, 13].

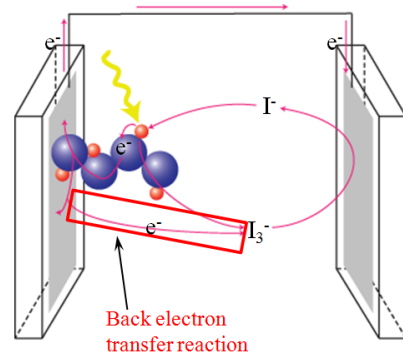


그림 2 기존 염료 태양전지의 역 전자전달 반응
 Fig. 2 Back electron transfer reaction of original DSCs.

3. 실험방법

3.1 동작전극 제작

그림 3은 본 연구에서 제안한 동작전극을 제작하는 과정을 나타낸다. 상용 FTO glass(Pilkington사)를 2×1 cm² 크기로 절단하고, 아세톤에서 30분, 알콜에서 30분간 초음파 세척을 하였다. 세척한 FTO glass 위에 Dr.Blade 법으로 약 5μm 두께의 TiO₂ paste(Solaronix, D-paste)를 도포하고, 450℃에서 30분간 열처리하였다. 그 후 제작된 전극을 N3 [cis-bis(thiocyanate)bis(2, 2¢-bipyridyl)-4, 4¢-dicarboxylate) ruthenium(II)] 염료에 담그고, 산소와의 접촉을 차단한 채 24 시간동안 흡착시켰다. 흡착시킨 전극 위에 13.56MHz의 고주파 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering)법으로 차단막 역할을 하는 TiO₂ 층을 증착하였다.

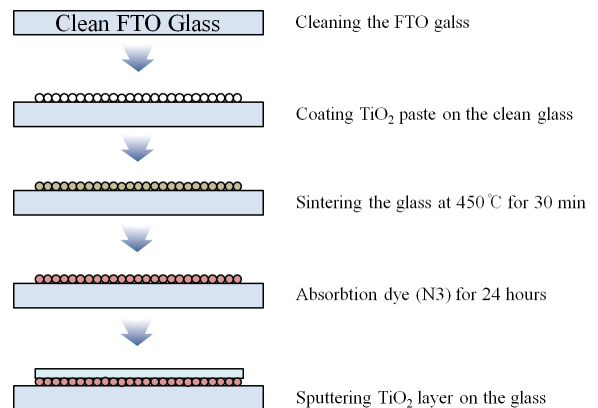


그림 3 동작전극 제작과정.
 Fig. 3 Fabrication process of working electrode.

먼저 기판과 타겟 사이의 거리를 6 cm로 설정하고, 챔버 내의 불순물을 제거하기 위해 Rotary pump와 Diffusion pump를 활용하여 2.0×10⁻⁶ Torr의 압력까지 배기하였다. 그 후, 챔버 내에 Ar 가스를 주입하여 4 mTorr의 압력에서 플라즈마를 발생시키고, 압력을 유지시키면서 5%의 O₂를 주입하여 반응성 플라즈마를 형성하였다. 이때 기판에는 150 ℃

의 열을 가하였고, 300 W의 고주파 전력으로 30분간 스퍼터링 하였다. 증착조건은 표 1에 정리하였다.

표 1 차단막 증착 조건

Table 1 Deposition condition of TiO₂ blocking layer.

Target	Ti metal target
RF power	300 W
Working pressure	4 mTorr
Working gas	Ar:O ₂ = 95:5
Target-substrate distance	8 cm
Working time	30 min
Substrate temperature	150 °C

3.2 셀의 제작

염료 태양전지의 상대전극을 제작하기 위해 상용 FTO glass를 2×1 cm² 크기로 절단하고, 아세톤에서 30분, 알콜에서 30분간 초음파 세척을 하였다. Spin Coater를 사용하여 준비된 기판 위에 5 mM의 PtCl₄ 용액을 도포하였다. 그 후, 450°C에서 30분간 열처리하고, 전해질 (0.1 M LiI, 0.1 M I₂, 0.5 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodine and 0.5 M tert-butylpyridine(TBP)) 주입을 위한 홀을 제작함으로써 실험에 사용할 상대전극을 완성하였다. 준비된 동작전극과 상대전극은 60µm 두께의 Surlyns film (Dupont)으로 봉합하였다. 상대전극에 제작되어진 홀을 통해 전해질을 주입하고, Surlyns film과 Corning glass를 사용하여 전해질 주입을 위한 홀을 봉합하였다. 그림 4는 염료 태양전지의 제작과정을 나타낸다. 제작한 셀의 임피던스 특성을 알아보기 위해 Electrochemical impedance analyzer (EIA, IM6, ZAHNER) 로써 측정하였고, Solar simulator (XES- 301S+EL-100; SAN-EI ELECTRIC)를 사용하여 셀의 광전변환 특성을 조사하였다.

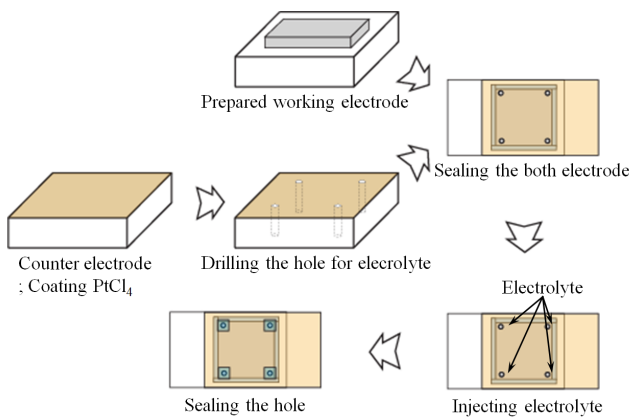


그림 4 염료 태양전지 제작과정
Fig. 4 Fabrication process of DSCs

4. 결 과

그림 5는 TiO₂ 차단막의 형태를 확인하기위해 SEM 관측을 통해 얻어진 결과이다. 두께 약 500nm의 FTO 막 위에 형성된 약 200 nm 두께의 TiO₂ 차단막을 확인할 수 있었다. 일반적으로 200 nm 박막 두께에서는 전기적 특성을 충분히 확보할 수 있기 때문에 역 전자전달 반응을 억제하기 위한 차단막으로써 적당한 두께로 판단된다.

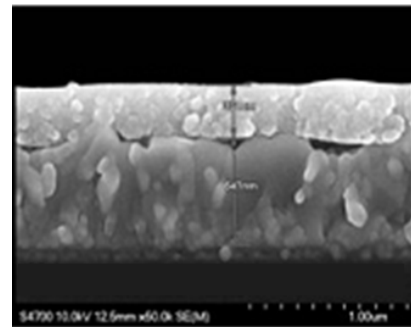


그림 5 TiO₂ 차단막의 SEM 사진
Fig. 5 SEM image of TiO₂ blocking layer

앞서 설명한 바와 같이 층구조를 가진 염료 태양전지의 염료에 광이 입사되면 염료에서 여기된 전자가 나노 다공질 TiO₂ 층으로 이동하게 되고, 이 전자는 TCO를 거쳐 상대전극으로 이동한다. 상대전극을 통과한 전자는 전해질의 산화환원반응에 의해 전해질로 흡수되고 다시 염료 분자로 이동하면서 한 사이클이 완성된다. 따라서 염료 태양전지의 각 층의 전자이동도는 셀의 광전변환효율에 큰 영향을 미친다. 각 층의 전자이동이 원활하지 않은 경우 임피던스가 증가하여 광전변환효율의 저하를 가져온다. 제작한 셀의 전자이동도를 알아보기 위하여 Electrochemical impedance analyzer를 통해 각 전극 간의 임피던스를 측정하였다.

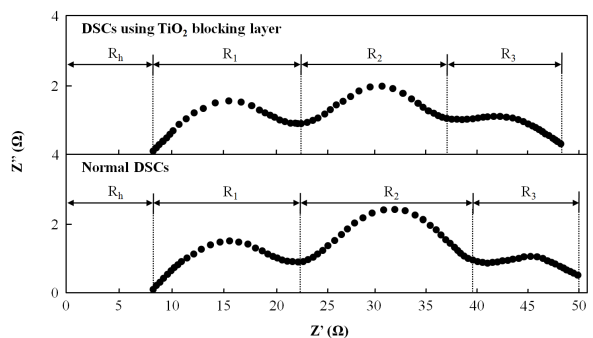
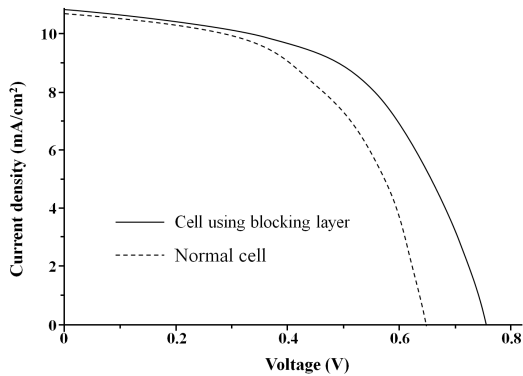


그림 6 차단막을 사용한 셀(위)과 일반 셀(아래)의 임피던스 측정 결과
Fig. 6 Impedance measurement results of DSCs samples with/without blocking layer.

그림 6은 차단막을 사용한 셀과 일반 셀의 임피던스를 측정한 결과이다. R_b는 TCO의 임피던스를 나타내고, R₁은 상대전극의 전자이동에 관한 임피던스이다. 또 R₂는 TiO₂/염

료/전해질 사이의 임피던스이고, R_3 는 전해질 내의 산화환원 반응에 의한 임피던스를 나타낸다. 측정 결과 일반적인 염료 태양전지의 경우 R_h 는 8.2, R_1 은 14.1, R_2 는 17.2, R_3 는 10.5 Ω 로 나타났다. 또 차단막을 사용하여 제작한 셀의 경우 R_h 는 8.2, R_1 은 13.9, R_2 는 15.0, R_3 는 10.9 Ω 로 측정되었다. 제작한 두 종류의 셀은 같은 상대전극과 전해질, TCO를 사용하였기 때문에 R_h , R_1 , R_3 는 비슷하게 측정된 것을 알 수 있다. 그러나 R_2 는 차단막을 사용할 경우 월등히 낮은 수치를 보였다. 이는 차단막에 의해 역 전자전달 반응이 해소되면서 나노 다공질 TiO_2 를 통과한 전자가 전해질로 역 이동되지 않고 대부분의 전자가 TCO층으로 이동되는 것으로서, 이로 인해 임피던스가 감소되는 것으로 보인다[13].



	Normal cell	Cell with blocking layer
Voc (V)	0.643158	0.754856
Isc (mA)	2.760521	2.769608
Jsc (mA/cm ²)	10.48012	10.52046
FF	0.753514	0.754755
Eff (%)	5.078435	5.974231
Vmax (V)	0.577440	0.678054
Area	0.250000	0.250000

그림 7 차단막을 사용한 셀(위)과 일반 셀(아래)의 광전변환 특성 결과

Fig. 7 Photo-conversion characteristics of DSCs samples with/without blocking layer.

제작된 셀의 광전변환특성을 조사하기 위해 Solar simulator에 의한 변환효율을 측정하였다. 그림 7에 나타난 바와 같이, 두 셀의 Fill factor와 Jsc는 크게 차이가 없음을 알 수 있다. Fill factor는 시리즈 임피던스 $R_s(R_h+R_1+R_3)$ 와 관계가 있다. 두 셀의 경우 R_h , R_1 , R_3 값의 차이가 거의 없기 때문에 시리즈 임피던스 또한 차이가 없고, 따라서 비슷한 Fill factor 수치를 보인다. Voc는 나노 다공질 TiO_2 층과 전해질, TCO 즉, R_2 에 의해 영향을 받는다. 그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 일반적인 셀의 Voc는 0.64 V이고, 차단막을 적용한 셀은 0.75 V로 큰 차이를 나타내었다. 두 셀의 광전변환효율의 경우 일반적 셀은 5.07%, 차단막을 사용한 셀은 5.97%로 차단막을 적용할 때 약 1%의 효율 향상을 보였다. 즉, 염료분자에서 여기된 전자가 다공질 TiO_2 에서 TCO로 전달될 때의 역 전자전달 반응이 차단막에 의해 완화되면서 광전변환효율이 향상되는 효과를 얻을 수 있

음을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

본 논문에서는 전자가 TiO_2 에서 TCO로 이동할 때 발생하는 역 전자전달 반응을 해결하기 위해 TCO층에 TiO_2 차단막을 증착시켜 효율을 개선하는 방안을 제안하였다. 차단막은 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용해 증착하였고, 차단막에 의해 셀 성능이 개선되는 효과를 확인하기 위해 염료 태양전지를 제작하여 임피던스 특성과 광전변환 특성을 고찰하였다. 실험 결과, 염료/Nanoporous TiO_2 /전해질 사이의 임피던스인 R_2 값의 경우, 차단막이 없는 일반 셀은 17.2 Ω 이며, 차단막을 적용한 셀은 15.0 Ω 으로 차단막 효과로 인해 약 2.2 Ω 의 임피던스 저하를 관측할 수 있었다. 그리고 광전변환 특성을 고찰한 결과, 일반 셀의 Voc가 0.64 V인데 비해, 차단막을 사용한 셀의 Voc는 0.75 V로 크게 향상되었으며, 광전변환 효율은 5.07%에서 5.97%로 약 1% 정도 향상되는 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 TCO층에 형성된 차단막은 역 전자전달 반응을 완화시켜 셀의 성능을 개선시키는 역할을 하는 것을 알 수 있으며, 이러한 차단막 형성법으로써 고주파 마그네트론 스퍼터링법이 매우 유용함을 확인할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.2010-0013541).

참 고 문 헌

- [1] Mats Leijon et al., "On the physics of power, energy and economics of renewable electric energy sources-Part I," Renewable Energy, Vol. 35, pp.1729-1734, 2010.
- [2] Claes G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review," Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 91, pp.1529-1598, 2007.
- [3] Peter Würfel, Physics of solar cell: From Principles to New Concepts, Willy-VCH, 2005.
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", Nature, Vol.353, pp.737-740, 1991
- [5] M. Gra'tzel, "Photoelectrochemical cells", Nature, Vol.414, pp.338-344, 2001.
- [6] Y. M. Sung, K. Y. Chun, D. J. Kwak, M. W. Park, "Fabrication and Characterization of Dye-Sensitized Solar Cell Using TiO_2 -Nanotube Particles by Anodic Oxidation", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.48, No.8, pp.1110-1113, 2009
- [7] J. H. Heo, K. Y. Jung, D. J. Kwak, D. K. Lee, and

Y. M. Sung, "Fabrication of Titanium-Doped Indium Oxide Films for Dye-Sensitized Solar Cells Application Using Reactive RF Magnetron Sputter Method, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 37, No. 8, pp. 1586-1592, 2009.

- [8] H. M. Kwon, D. W. Han, D. J. Kwak, Y. M. Sung, Preparation of nanoporous F-doped tin dioxide films for TCO-less dye-sensitized solar cells application", Current Applied Physics, Vol.10, No.2, pp. S172-S175, 2010
- [9] 한치환, 성열문, "졸겔 연소법을 이용한 염료감응 태양 전지용 나노 다공질 구조 TiO2 제작", 전기학회논문지, 58권, pp.327-331, 2009
- [10] D. H. Kim, J. H. Heo, D. J. Kwak, Y. M. Sung, "Synthesis of TCO-free Dye-sensitized Solar Cells with Nanoporous Ti Electrodes Using RF Magnetron Sputtering Technology", Journal of Electrical Engineering & Technology, Vol.5, No.1, pp.146-150, 2010.
- [11] E. Kuantama, D. W. Han, Y. M. Sung, J. E. Song, C. H. Han, "Structure and thermal properties of transparent conductive nanoporous F:SnO2 films", Thin Solid Films, Vol.517, pp.4211-4214, 2009.
- [12] Judy N. Hart et al., "TiO2 sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells", Comptes Rendus Chimie, Vol. 9, pp.622-626, 2006.
- [13] Petra J. Cameron and Laurence M. Peter, "Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells", J. Phys. Chem. B, Vol. 107, pp.14394-14400, 2003.

저 자 소 개



최 우 진 (崔 宇 鎭)

1984년 4월 14일생. 2010년. 8 경성대학교 전기전자공학과 졸업(학사). 현재 동대학교 대학원 전기전자공학과 재학. 관심분야 : 광전변환 및 발광소자
Tel : 051-663-4770
Fax : 051-624-5980
E-mail : cwjgod@naver.com



김 광 태 (金 光 泰)

1952년 3월 1일생. 1983년 경남대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1985년 부산대학교 대학원 전기공학과(석사). 1993. 동대학교 대학원 전기공학과(공학박사). 현재 부산정보대학 전자동화과 교수.
Tel : (051)330-7155
Fax : (051)334-7780
E-mail : kwang@bit.ac.kr



곽 동 주 (郭 東 周)

1983년 건국대학교 전기공학과 졸업. 1985년 동대학 대학원 졸업(석사). 1989년 일본 구주대학 대학원 졸업(박사). Senior Researcher, EMR Division, KERI(1990). Visiting Scholar, Dept. of EECE at Texas Tech Univ.(1997~1998). 1992년~현재 경성대학교 전기공학과 교수. 관심분야: 플라즈마 응용
Tel : 051-663-4771
E-mail : djkwak@ks.ac.kr



성 열 문 (成 烈 汶)

1966년 11월 2일생. 1992. 2. 부산대학교 전기공학과 졸업(학사). 1994. 2. 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996. 8. 동대학교 대학원 졸업(공학박사). 1998. 7. 일본 Kyushu 대학 Post-doc. 연구원. 1999. 7. Kyushu 대학 조수. 2006. 2. Miyazaki 대학 전기전자공학과 조교수. 현재 경성대학교 전기공학과 부교수. 관심분야: 광전변환 및 발광소자.
Tel : 051-663-4777
Fax : 051-624-5980
E-mail : ymsung@ks.ac.kr