

Blocking layer 제작에 따른 염료감응형 태양전지 출력특성 및 내부 임피던스 분석

논 문
61-1-14

Analyses of the Output Characteristics and the Internal Impedance of Dye-sensitized Solar Cell According to the Fabrication of the Blocking Layer

김진경* · 손민규* · 김수경** · 홍나영** · 김병만** · 프라바카르*** · 김희제†
(Jin-Kyoung Kim · Min-Kyu Son · Soo-Kyoung Kim · Na Yeong Hong ·
Byung-Man Kim · Prabakar · Hee-Je Kim)

Abstract - DSCs are based on a dye-adsorbed porous TiO₂ layer as a photo electrode [1]. Under the illumination, dye molecules are excited and electrons are produced. The injected electrons in the conduction band of TiO₂ may recombine with the electrolyte. To obtain high performance DSCs, it is essential to retard the recombination. The charge recombination can be reduced by forming core-shell structure. In this work, we investigated the core-shell structure with Al₂O₃ and MgO coating layer on the porous TiO₂ layer. We confirmed the photovoltaic properties by I-V characteristics. The current and the efficiency was improved. In addition to, Through decrease in the width of EIS arc, which is the sum of the interfacial charge transfer resistances of both electrodes, we can be indicated that the block effect.

Key Words : Dye sensitized solar cell, Core-shell structure, Recombination.

1. 서 론

최근 전 세계적으로 유가상승과 온실가스 문제가 지상과제로 떠오름에 따라 세계 각국은 신재생 에너지의 개발에 큰 관심을 두고 있다. 다양한 신재생 에너지 중 태양에너지는 무한성, 청정성, 안정성을 두루 겸비하며 일조량이 풍부한 우리나라의 환경에 가장 적합한 형태로 주목을 받고 있다. 현재 태양광 시장의 대부분을 차지하고 있는 실리콘 태양전지는 원자재의 지속적인 가격 상승과 과열된 경쟁으로 인해 최근 경제성의 한계를 드러내고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 대안으로 제시되는 것이 염료감응형 태양전지(DSC : Dye-sensitized solar cell)이다. 식물의 광합성 원리에 기초한 DSC는 투명전극(TCO : Transparent Conduction Oxide), 산화물반도체, 염료 분자 층으로 구성된 광전극과 투명전극, 백금 층으로 구성된 상대전극 사이에 전해질이 채워진 샌드위치 구조이다. 태양광이 전지에 입사되면 염료 분자가 포톤을 흡수해 여기하면서 전자를 방출하여 기전력을 발생시키는 원리로 동작한다[1-4]. 밴드갭 에너지를 고려하였을 때 가장 좋은 효율을 보이는 TiO₂는 산화물반도체로 주로 사용되지만 다공성 나노구조인 TiO₂ 표면과 전해질의 접촉으로 인해 TiO₂ conduction band의 전자와 전해질의 I₃⁻ 간의 재결합이 발생하게 되는데 이것은 DSC의 기능을 저하시키는 요인 중의 하나이다. 이러한 문제는 Al₂O₃, ZnO,

MgO, BaTiO₂ 등의 표면처리를 통해 core-shell 나노구조를 형성하여 산화물 반도체와 전해질 간의 접촉을 차단함으로써 해결할 수 있다는 연구 결과가 보고된 바 있다. 본 연구에서는 aluminum isopropoxide와 magnesium chloride 혼합 용액을 사용하여 core-shell 나노구조를 형성하여 셀을 제작하였고, 완성된 셀의 출력특성과 내부 임피던스의 변화를 측정 분석함으로써 단일 용액을 사용하였을 때에 비해 효과적인 재결합 감소와 광전압의 상승효과를 확인하였다.

2. 실험방법

용액 I (Aluminum isopropoxide, 50mM), 용액 II (Magnesium chloride, 50mM), 용액 III (Aluminum isopropoxide, Magnesium chloride 혼합용액, 50mM), 용액 IV (Aluminum isopropoxide, Magnesium chloride 혼합용액 100mM)을 만들었다. 잘라서 세척한 FTO glass (14Ω/cm², Hartford Glass Co. Inc.)에 TiO₂ (Ti-Nanoxide HT/SP, Solaronix) paste를 Doctor-blade 방법을 이용하여 약 50μm의 두께로 도포한 후 450℃에서 30분간의 소성을 통해 다공성 구조를 형성하였다. 소성된 광전극은 각각의 용액에 30분간 침지시킨 후 450℃에서 30분간의 소성을 통해 core-shell 나노구조를 형성하였고, X선 회절 분석기(XRD, X'pert PRO MRD, Phillips)를 통해 core-shell 나노구조의 형성 여부를 확인하였다. 0.5mM의 N719 용액(cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4-4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)-bis-tertbutylammonium, RuC₅₈H₈₆N₈O₈S₂)에 소성된 광 전극을 24시간 동안 침지시켜 염료를 흡착시킨 후 99.9% 에틸알콜(C₂H₅OH)에 10분간 침지시켜 적층된 염료를 제거하여 단분자층을 형성함으로써 광전극을 완성하였다. 상대전극은 FTO glass에 샌드블라스트 방법으로 전해

* 정 회 원 : 부산대 공대 전자전기공학과 박사과정
** 준 회 원 : 부산대 공대 전자전기공학과 석사과정
*** 비 회 원 : 부산대 공대 전자전기공학과 조교수
† 교신저자, 시니어회원 : 부산대 전자전기공학과 교수
E-mail : heeje@pusan.ac.kr
접수일자 : 2011년 9월 23일
최종완료 : 2011년 12월 5일

질 주입을 위한 미세구멍을 형성한다. 샌드블라스트(FG 1-93, NORMEK)의 입자크기는 5 μ m, blast -nozzle은 \varnothing 0.6 mm이고, 4bar(1bar=1.019716kg/cm²)의 압력으로 모래를 분사한다. 이 후 세척한 FTO 위에 Pt paste(Pt-Catalyst T/SP, Solaronix)를 Doctor-blade 방법을 이용하여 약 50 μ m의 두께로 도포하고 400 $^{\circ}$ C에서 30분간의 소성을 통해 Pt막막을 형성하였다. 위와 같이 제작된 광전극과 상대전극을 60 μ m 두께의 thermoplast hot-melt sheet(SX 1170-60, Solaronix)를 사용해 7초간 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 열 압착하고, 상대전극의 미세구멍을 통해 0.5M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-tertbutylpyridine을 포함하는 전해질을 주입하였다. 휘발성인 전해질의 누출을 막기 위해 cover glass로 미세구멍을 실링 하여 DSC를 완성하였다. 완성된 전지의 출력특성은 solar simulator를 이용하여 표준 광원 1sun(100mW/cm², AM 1.5) 조건에서 source meter(Model 2400, Keithley Instrument, Inc.)로 측정하였고, 내부 impedance는 EIS(electrochemical impedance spectroscopy SP-150, Biologic SAS)에 의해 상온에서 10mHz~1MHz의 주파수 범위로 측정하였다. 측정 시 인가된 바이어스 전압은 전지의 V_{OC} 값이고, AC의 진폭은 10mV이다. 임피던스 특성은 Nyquist diagram으로 나타내었다.

3. 실험결과

그림 1은 혼합용액인 용액 IV로 광 전극 표면을 처리한 후 표면을 X선 회절 분석기를 통해 분석한 것이다. 그림을 통해 혼합용액을 사용하여 표면처리를 한 경우 광 전극 표면에 Al과 Mg가 모두 증착 되어 있음을 확인 할 수 있다.

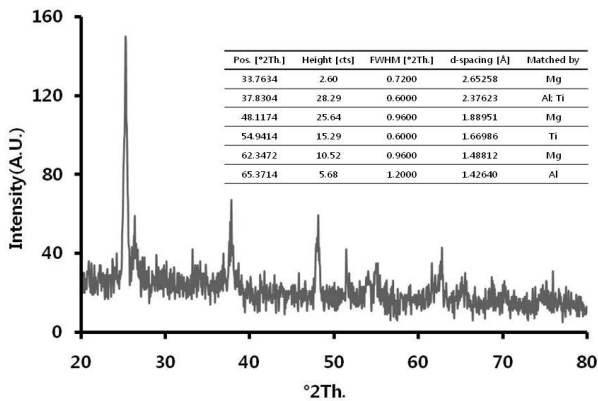


그림 1 용액 IV를 처리한 DSC의 XRD 패턴
Fig. 1 The XRD patterns of DSC coated with solution IV

그림 2는 표면처리를 하지 않은 셀과, 용액 I-IV를 이용해 각각의 표면처리를 거친 광전극으로 완성된 셀의 I-V 특성곡선을 나타낸 그래프이다. 표면처리를 하지 않은 일반적인 셀에 비해 표면처리를 한 경우 V_{OC}와 I_{SC}가 모두 증가한 것을 확인 할 수 있다. Aluminum isopropoxide용액과 magnesium chloride용액에 광전극을 침지 시킨 후 소성 과정을 거친 광전극의 TiO₂ 표면에는 각각 Al₂O₃와 MgO

core-shell 구조가 형성 된다. DSC의 V_{OC}는 반도체 산화물의 페르미 준위와 전해질의 산화-환원 준위의 차이에 의해 결정되어 진다. Al₂O₃와 MgO는 TiO₂보다 높은 페르미 준위를 가지고 있어 Al₂O₃와 MgO 표면처리를 한 경우 셀의 V_{OC}가 증가한 것이다[6]. 또한 core-shell 구조의 코팅 막은 다공성 TiO₂의 표면과 전해질의 접촉을 차단시켜 TiO₂와 전해질 계면에서의 재결합을 방지하는 역할을 하여 셀의 I_{SC}를 증가시키는 효과를 나타낸다. 혼합용액을 사용한 경우 용액의 점성이 증가 하여 core-shell 구조의 두께가 증가한 것으로 보아진다. 이러한 두께의 증가는 재결합 차단효과를 상승시켜 셀의 I_{SC}를 증가시키는 효과를 나타낸다. V_{OC} 또한 증가한 것을 확인할 수 있는데 이는 Al₂O₃와 MgO 분자의 상호작용으로 인해 에너지 준위가 상승하였기 때문이다.

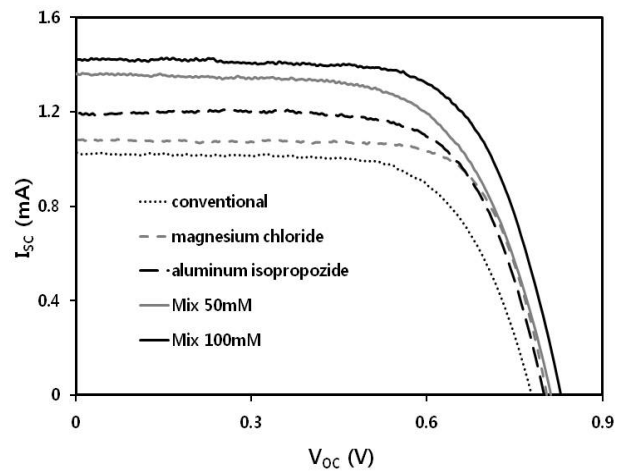


그림 2 표면처리를 하지 않은 셀과 표면처리 후 core-shell 나노구조가 형성된 셀의 I-V 특성곡선

Fig. 2 The I-V characteristic curve of core-shell structure and conventional DSCs

일반적인 DSC의 EIS 나이퀴스트 선도는 전체 주파수 영역에 대해 3개의 semicircle이 나타난다. 10⁵Hz 이상의 영역은 투명전극의 표면저항에 의한 저항성분 이고, 고주파 영역(10³Hz~10⁵Hz)의 첫 번째 semicircle은 Pt 상대 전류에서의 전하수송과 관련된 내부임피던스, 중간 주파수 영역(1~10³Hz)의 두 번째 semicircle은 FTO-TiO₂/염료/전해질 계면에서의 전자 이동과 관련된 내부 임피던스, 마지막 저주파수 영역의 (10⁻¹Hz~1Hz) semicircle은 Pt와 전해질 계면에서의 ion 이동에 관한 내부 임피던스를 나타낸다(R₃은 R₂에 비해 매우 작아 오버랩 되었기 때문에 나타나지 않았다.)[7].

그림 3은 용액 I-IV를 이용해 각각의 표면처리를 거친 광 전극으로 완성된 셀의 내부임피던스를 나타낸 그림이다. 다른 저항성분에 비해 두 번째 semicircle의 크기가 혼합용액을 이용해 표면처리를 한 경우 눈에 띄게 감소한 것을 확인할 수 있는데 이를 통해 혼합용액을 처리한 셀의 경우 전자의 재결합이 더욱 효과적으로 차단되었다는 것을 알 수 있다.

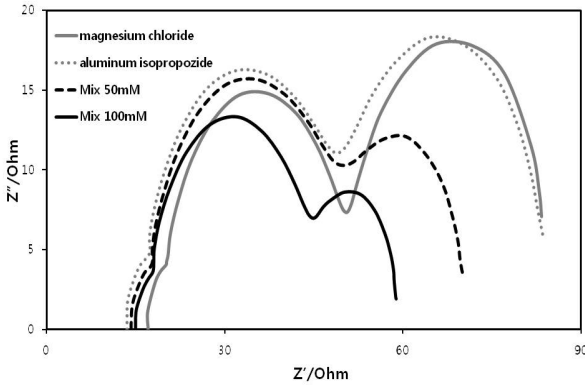


그림 3 표면처리를 하지 않은 셀과 표면처리 후 core-shell 나노구조가 형성된 DSC의 내부 임피던스

Fig. 3 The Internal impedance of core-shell structure and conventional DSCs

또한 혼합용액의 농도를 높였을 때 두 번째 semicircle의 크기가 더욱 감소했는데 이는 농도가 증가한 경우 용액의 점성이 더욱 증가하였고, 이로 인해 core-shell 구조의 두께도 증가하였기 때문에 더 효과적으로 재결합을 방지한 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 aluminum isopropoxide와 magnesium chloride 혼합 용액을 이용한 표면처리에 따른 DSC의 출력 특성과 내부 임피던스의 변화를 측정, 분석하였다. 완성된 DSC의 I-V 특성곡선 변화를 확인한 결과, 혼합용액을 사용한 경우 core-shell 구조의 두께가 증가하여 재결합을 더 효과적으로 방지 한 것을 확인 할 수 있었다. 또한 두 분자의 상호작용으로 인한 에너지 준위의 상승은 셀의 Voc를 증가시켰다. 이 같은 사실은 DSC의 내부 임피던스의 변화에서 FTO-TiO₂/염료/전해질 계면에서의 전자이동과 관련된 내부 임피던스와 관련이 있는 두 번째 semicircle의 크기가 감소하는 것을 통해 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 20110001295).

참 고 문 헌

[1] M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells", Nature Vol. 414, pp. 338, 2001
 [2] Michael Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev., Vol. 4, pp. 145, 2003
 [3] Hua Yu, Shanqing Zhang, Huijun Zhao, Geoffrey

Will, Porun Liu, "An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells", Electrochimica Acta, Vol. 1319-1324, pp. 607, 2009

[4] M. Gratzel, "A photovoltaic device structure based on internal electron emission", Nature, Vol. 421, pp. 6923, 2003
 [5] Xin-tong Zhang, Irwan Sutanto, Taketo Taguchi, Kenichi Tokuhira, "Al₂O₃-coated nanoporous TiO₂ electrode for solid-state dye-sensitized solar cell", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 80, pp. 315-326
 [6] V.Ganapathy, B. Karunakaran, Shi-woo Rhee, "Improved performance of dye-sensitized solar cell with TiO₂/alumina core-shell formation using atomic layer deposition", Journal of Power Source, Vol 195, pp. 5138-5143, 2010
 [7] Jiangbin Xi, Naruhiko Masaki, Kejian Jiang and Shozo Yanagid, "Fabrication and characterization of thin Nb₂O₅ blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells", Trans. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. pp 120-127, 2007

저 자 소 개



김진경 (金珍暻)

1986년 11월 14일생. 2009년 부경대학교 자연과학대학 물리학과 졸업. 2011년 부산대학교 대학원 전자전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자전기공학과 박사과정 재학 중.



손민규 (孫珉圭)

1982년 6월 7일생. 2008년 부산대학교 공과대학 전자전기통신공학부 졸업. 2010년 부산대학교 대학원 전자전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자전기공학과 박사과정 재학 중.



김수경 (金壽慶)

1988년 8월 8일생. 2009년 호주 Griffith University Visual communication design 학과 졸업. 현재 부산대학교 대학원 전자전기공학과 석사과정 재학 중.



홍 나 영 (洪 那 榮)

1988년 12월 21일생. 2011년 부산대학교 공과대학 전자전기공학부 졸업. 현재 부산대학교 대학원 전자전기공학과 석사과정 재학 중.



김 병 만 (金 炳 晩)

1985년 8월 4일생. 2011년 동아대학교 공과대학 전자전기공학부 졸업. 현재 부산대학교 대학원 전자전기공학과 석사과정 재학 중.



KANDASAMY PRABAKAR

1973년 5월 20일생. 1993년 Manomaniam Sundaranar Univ 물리학과 졸업. 1996년 Bharathiar Univ 물리학과 졸업(석사). 2002년 동 대학원 물리학과 졸업(박사). 현재 부산대학교 교수 재직 중.



김 희 제 (金 熙 濟)

1955년 10월 23일생. 1980년 부산대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1982년 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1990년 규슈대학교 대학원 에너지공학과 졸업(박사). 현재 부산대학교 전기공학과 교수 재직 중.