

## 차단막 형성과 전해질의 최적화에 의한 광전변환 효율 개선 연구

(Study of Enhanced Photovoltaic Performance with Optimized Electrolytes and Blocking Layer Formation)

박희대\* · 주봉현 · 성열문\*\*

(Hee-Dae Park · Bong-Hyun Joo · Youl-Moon Sung)

### Abstract

In this work, the effects of blocking layer and optimally fabricated electrolyte were investigated with respect to impedance and conversion efficiency of the cells. A layer of  $\text{TiO}_2$  less than  $\sim 200\text{nm}$  in thickness, as a blocking layer, was deposited by rf sputtering onto the  $\text{F:SnO}_2$  (FTO) glass to be isolated from the electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSCs). Also, optimum condition of electrolytes preparation for DSCs was investigated. 3-methoxypropionitrile and redox pairs with  $\text{LiI}$  and  $\text{I}_2$  were used as solvents for fabrication of electrolyte. The electrochemical impedances of DSCs using this photo-anode were  $R_1$ : 13.8,  $R_2$ : 15.1,  $R_3$ : 11.9 and  $R_4$ : 8.3 $\Omega$ , respectively. The  $R_2$  impedance related by electron transportation from porous  $\text{TiO}_2$  to FTO showed lower than that of normal DSCs. The photo-conversion efficiency of prepared DSCs was 6.4% and approximately 1.3% higher than general one.

Key Words : Dye-Sensitized Solar Cells, Blocking Layer,  $\text{TiO}_2$ , Rf Magnetron Sputtering, Electrolyte

### 1. 서 론

결정계 실리콘 태양전지는 약 16%대 이상의 높은 효율을 가지는 장점이 있으나, 원료인 폴리 실리콘의 수급 불안정과 고 순도 화에 필요한 고온, 고비용의 공정방식 문제로 점차 경쟁력의 한계를 보일 것으로 예상되고 있다[1]. 이에 비해 염료감응 태양전지는 제조공정이 간단하여 모듈제조 원가에 큰 비중을 차지하는 초기 투자비 부담이 적고, 기술개발에 따른 원가 혁신이 가능할 것으로 주목받고 있다. 이러한 측면에서 효율개선을 위한 연구가 진행되고 있으며 특히, 나노 다공질  $\text{TiO}_2$ 와 같은 산화물 반도체 전극과 전해질의

---

\* 주저자 : 경성대학교 대학원 석사과정  
\*\* 교신저자 : 경성대학교 전기공학과 교수  
\* Main author : Electrical Engineering, Kyung-sung University, Ms-course student  
\*\* Corresponding author : Electrical Engineering, Kyung-sung University, Professor  
Tel : 051-663-4777, Fax : 051-624-5980  
E-mail : ymsung@ks.ac.kr  
접수일자 : 2012년 11월 26일  
1차심사 : 2012년 11월 28일, 2차심사 : 2013년 2월 18일  
심사완료 : 2013년 2월 26일

성능 개선에 포인트를 두고 그동안 집중적인 연구가 진행되고 왔다[2-6]. 최근 염료감응 태양전지의 도전성투명박막(Transparent conductive oxide; TCO)와 전해질 사이에 전자 차단막(Electron blocking layer)을 형성하여 역 전자전달 반응(Back electron transfer reaction)과 같은 전하의 불필요한 반응이나 소모를 줄이도록 하여 셀 효율을 개선시키는 방안이 보고되고 있다[7-8]. 차단막 형성방법으로써 주로 졸겔법이나 스프레이법 등이 사용되고 있으나, 보다 효과적이고 치밀한 차단막 형성법이 요구되고 있다. 그리고 전해질의 성능을 개선시킴으로써 셀 내의 전하전달 및 반응효율을 향상시키는 방안도 염료감응 태양전지의 효율향상을 위한 중요한 연구데마에 해당한다. 염료감응 태양전지용 전해질의 초기 연구단계에서는 수용성 전해액이 주로 사용되었으나[9], Ru계 염료가 수용이며 알카리 측에서 용해, 석출되는 문제가 있어서, 유기용매를 사용하는 방향으로 연구가 진전되어 왔다. 유기 용매로써는 높은 효율을 얻을 수 있는 니트릴(Nitrile)계를 기반으로 각종 첨가제를 사용하여 성능 개선과 전극과의 친화성을 유도하는 방법들이 시도되고 있다[10, 13]. 하지만 셀 효율의 측면에서 최적의 전해질 제작 조건에 대해서는 체계적으로 조사된 사례가 거의 없다.

본 연구에서는 치밀하고 균일한 박막 형성이 가능한 13.56MHz 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 염료감응 태양전지내의 FTO 어노드 전극 표면에 TiO<sub>2</sub> 차단막을 형성시킴으로써 역 전자전달 반응을 차단하여 셀 효율을 개선하는 방안을 고찰한다. 그리고 다양한 첨가제를 사용하여 제작된 전해질을 염료감응 태양전지에 적용하여 변환효율을 비교 검토하여 최적의 전해질 조건을 구하고자 한다. 이상의 실험결과를 바탕으로 셀 내의 전자전송효율을 극대화하여 광전변환 효율을 개선시키는 방안에 대해 논의한다.

## 2. 차단막 구조의 염료감응 태양전지

그림 1에 기존의 염료감응 태양전지와 차단막이 코팅된 태양전지의 구조를 비교하였다. 기존 염료 태양전지의 구조는 FTO 전극/ 다공질 TiO<sub>2</sub>/ 염료/ 전해질

/ 상대전극(Pt-coated FTO Glass)으로 구성되어 있고, 차단막이 코팅된 셀 구조는 FTO 전극/ TiO<sub>2</sub> 차단막/ 다공질 TiO<sub>2</sub>/ 염료/ 전해질/ 상대전극(Pt-coated FTO Glass)으로 구성된다. 전자가 TiO<sub>2</sub>층에서 투명전도성 산화물(FTO)층으로 이동하여 외부 회로로 전달되는 과정에서, 투명 전도 층에서 외부 회로로 가기 전에 전해질을 구성하고 있는 산화환원쌍인 I<sub>3</sub><sup>-</sup>와 전자가 만나게 되면, 3I<sup>-</sup>로 변환시키는 환원 반응에 기여할 수 있는데, 앞서 언급한 바와 같이 이 반응을 역 전자전달 반응(back electron transfer reaction)이라고 한다. 역 전자전달 반응은 염료 태양전지의 전류밀도 및 전압을 강하시켜 나노 다공질 TiO<sub>2</sub>, 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. 염료 태양전지의 전해질은 아래 식 (1)에 나타낸 Iodine의 산화환원체(Redox Couple)가 주로 사용되고 있다.

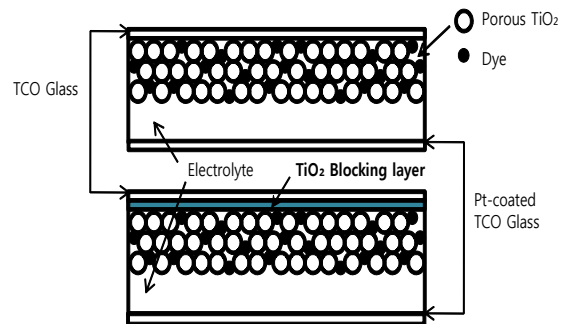


그림 1. 기존 염료 태양전지(상)와 차단막을 코팅한 염료 태양전지(하)

Fig. 1. General DSCs(up) and Blockgin layer coated DSCs(down)



전해질은 일반적으로 산화/환원 쌍, 이온성 액체, 첨가제와 이를 녹일 수 있는 용매로 구성된다. 산화/환원체(Redox couple)를 형성해주기 위해서는 요오드(I<sub>2</sub>)와 요오드 음이온을 포함하는 염을, 이온성 액체는 주로 이미다졸(Imisazole)계, 첨가제는 피리딘(Pyridine)계를 사용하며, 용매는 주로 니트릴(Nitrile)

계가 사용된다. 전해질과 용매에 요구되는 성질을 요약하면, ① 음이온과 양이온의 상호작용이 거의 없어야 하며, ② 유전율이 높고, ③ 전해질은 잘 용해되나, 염료는 용해되지 않아야 하고, ④ 점도가 낮고, ⑤ 화학적으로나 열적으로 안정해야 한다.

### 3. 실험방법

#### 3.1 광 전극 제작

그림 2는 차단막이 적용된 광 전극 제작과정을 나타낸다. 상용 FTO glass(Pilkington사)를 2cm×1cm 크기로 절단하고, 아세톤에서 30분, 알콜에서 30분간 초음파 세척을 하였다. 세척한 FTO glass위에 Dr. Blade 법으로 약 5μm 두께의 TiO<sub>2</sub> paste(Solaronix, D-paste)를 도포하고, 450°C에서 30분간 열처리하였다. 제작된 전극을 N3 염료에 담그고, 24시간동안 흡착시켰다. 흡착시킨 전극 위에 고주파 마그네트론 스퍼터링으로 TiO<sub>2</sub> 박막을 증착하였다. 스퍼터링에 의한 차단막 적층과정은 다음과 같다. 먼저 기판과 타겟 사이의 거리를 6cm로 설정하고, 챔버 내의 불순물을 제거하기 위해 초기 진공을 2×10<sup>-6</sup>Torr의 압력까지 배기하였다. 그 후 챔버 내에 아르곤(Ar) 가스를 주입하여 4mTorr의 압력에서 플라즈마를 발생시키고, 압력을 유지시키면서 5%의 산소(O<sub>2</sub>)를 주입하여 반응성 플라즈마를 형성하였다. 이때 기판온도는 150°C로 유지하였고, 300W의 고주파 전력으로 30분간 스퍼터링하였다.

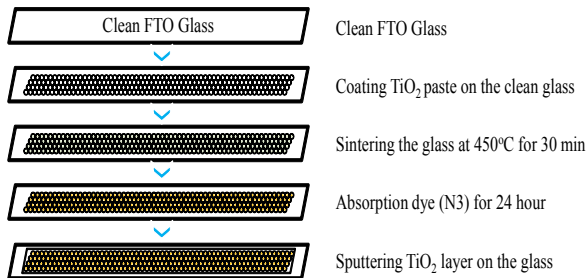


그림 2. 차단막이 코팅된 광 전극 제작과정  
Fig. 2. Fabrication process of blocking layer coated photo electrode

#### 3.2 전해질 제작

제작된 전해질의 조성은 표 1에 정리하였다. 첨가제는 TiO<sub>2</sub>의 표면에 흡착되어 전자를 공급할 수 있는 구조의 시약들로 선정하여 대부분의 구조에 비 공유 전자쌍을 가진 질소 원자가 포함되어 있다. E<sub>1</sub>-E<sub>2</sub>의 전해질은 전해질 내의 이온성 액체의 농도를 최적화하기 위하여 선정된 전해질이며, E<sub>3</sub>-E<sub>9</sub>은 전해질 내에 단일 종류의 첨가제를 적용하였을 경우의 효율변화를 알아보기 위한 전해질의 선정에 해당한다. 첨가제의 농도는 선행 실험을 통해 가장 좋은 결과를 보인 0.5M로 고정하였다.

표 1. 다양한 조성의 전해질  
Table 1. Electrolytes with various compositions

No.	Ionic liquid / additive(s)
E <sub>1</sub>	0.3M DMPII
E <sub>2</sub>	0.4M DMPII
E <sub>3</sub>	0.3M DMPII + 0.5M DApm
E <sub>4</sub>	0.3M DMPII + 0.5M ADMpm
E <sub>5</sub>	0.3M DMPII + 0.5M AMBim
E <sub>6</sub>	0.3M DMPII + 0.5M BMpz
E <sub>7</sub>	0.3M DMPII + 0.5M DMAp
E <sub>8</sub>	0.3M DMPII + 0.5M TBp
E <sub>9</sub>	0.3M DMPII + 0.5M CEMim

### 4. 실험결과 및 고찰

그림 3은 TiO<sub>2</sub> 차단막의 형태를 확인하기 위해 SEM 관측을 통해 얻어진 결과이다. 두께 약 600nm의 FTO 막 위에 형성된 약 100nm 두께의 TiO<sub>2</sub> 차단막을 확인할 수 있었다. 일반적으로 100nm 박막 두께에서는 전기적 특성을 충분히 확보할 수 있기 때문에 역 전자전달 반응을 억제하기 위한 차단막으로써 적당한 두께로 판단된다. 하지만 최적의 차단막 두께에 대해서는 좀 더 검토가 필요하며, 추후 이에 대한 후속 연구를 구체적으로 진행할 예정이다. 한편 앞서 설명한

바와 같이 층 구조를 가진 염료 태양전지의 염료에 광이 입사되면 염료에서 여기된 전자가 다공질 TiO<sub>2</sub> 층으로 이동하게 되고, 이 전자는 TCO를 거쳐 상대전극으로 이동한다. 따라서 염료 태양전지의 각 층의 전자 이동도는 셀의 광전변환효율에 매우 큰 영향을 미친다. 즉 각 층의 전하이동이 원활하지 않은 경우 임피던스가 증가하여 광전변환 효율의 저하를 가져온다. 본 연구에서 제작된 셀의 전자 이동도와 차단막 효과에 대해 조사해보기 위하여 각 전극 간의 임피던스를 측정하였다.

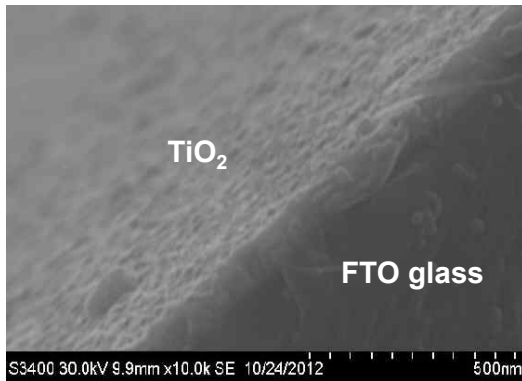


그림 3. TiO<sub>2</sub> 차단막의 SEM 사진  
Fig. 3. SEM image of TiO<sub>2</sub> blocking layer

표 2에 차단막을 사용한 셀과 일반 셀의 임피던스 특성을 측정한 결과를 나타내었다. 측정 결과 일반적인 염료 태양전지의 경우 R<sub>h</sub>는 8.1, R<sub>1</sub>은 14.2, R<sub>2</sub>는 17.7, R<sub>3</sub>는 11.5Ω으로 각각 나타났다. 차단막을 사용하여 제작한 셀의 경우 R<sub>h</sub>는 8.3, R<sub>1</sub>은 13.8, R<sub>2</sub>는 15.2, R<sub>3</sub>는 11.9Ω의 측정값을 얻을 수 있었다. 여기서 R<sub>h</sub>는 FTO 투명전도막의 임피던스를, R<sub>1</sub>은 상대전극의 전하이동에 관한 임피던스 특성을 각각 나타낸다. 그리고 R<sub>2</sub>는 TiO<sub>2</sub>/염료/전해질 영역의 임피던스이고, R<sub>3</sub>는 전해질 내의 임피던스를 각각 나타낸다. 제작한 두 종류의 셀은 같은 상대전극과 전해질, FTO 투명전도막을 사용하였기 때문에 R<sub>h</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>는 비슷한 측정값을 얻을 수 있었다. 반면 R<sub>2</sub>는 차단막을 사용할 경우 훨씬 낮은 수치를 보였다. 이는 차단막에 의해 역 전자전달 반응이 해소되면서 저항 값이 저하되는 것으로 보인다[14].

표 2. TiO<sub>2</sub> 차단막을 사용한 셀과 일반 셀의 임피던스 측정 결과

Table 2. Impedance measurement results of DSCs samples with/without blocking layer

	Nomal DSCs	DSCs using TiO <sub>2</sub> blocking layer
R <sub>h</sub>	8.1Ω	8.3Ω
R <sub>1</sub>	14.2Ω	13.8Ω
R <sub>2</sub>	17.7Ω	15.2Ω
R <sub>3</sub>	11.5Ω	11.9Ω

그림 4는 단일 종의 첨가제를 넣은 E3-E9 전해질을 적용한 염료 태양전지의 광전변환 특성을 조사한 실험 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 E<sub>7</sub> 전해질의 효율이 6.4%(V<sub>oc</sub>: 0.75V, J<sub>sc</sub>: 14.7mA/cm<sup>2</sup>, ff: 0.58)로서 상대적으로 높게 나타났다. E<sub>7</sub> 전해질의 첨가제는 DMAp로 그 구조는 표 1에 나타내었듯이 피리딘의 알파 위치에 2차 아민이 붙어있는 구조이다.

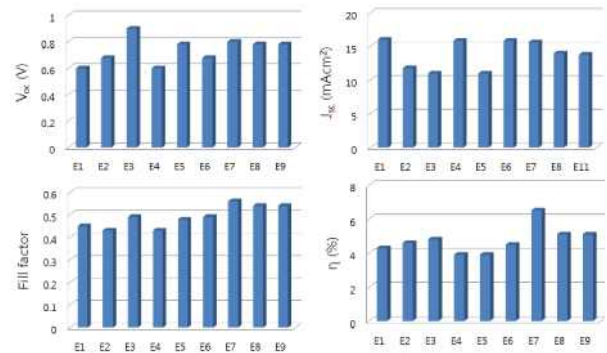


그림 4. E<sub>1</sub>-E<sub>9</sub> 전해질을 적용한 염료 태양전지의 광전변환 특성

Fig. 4. Photovoltaic properties of DSCs samples prepared with E<sub>1</sub>-E<sub>9</sub> electrolytes

## 5. 결 론

본 논문에서는 염료감응 태양전지의 효율저하 원인 중 하나인 역 전자전달 반응을 해결하기 위해 FTO층에 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로써 TiO<sub>2</sub> 차단막을 증착시키고, 전하전송효율을 극대화하기 위한 최적의 전해질 조건을 구함으로써, 염료감응 태양전지의

광전변환 효율을 개선하였다. 셀 효율의 개선 효과를 확인하기 위해 임피던스 특성과 광전변환 특성을 조사한 결과, 염료/ 다공질 TiO<sub>2</sub>/ 전해질 사이의 임피던스 R<sub>2</sub>의 측정값에서 차단막을 적용한 셀(15.2Ω)이 차단막이 없는 일반 셀(17.7Ω)에 비해 약 2.5Ω의 저하된 저항 값을 확인할 수 있었다. 그리고 광전변환 효율을 측정할 결과, 일반 셀의 Voc가 0.65V인데 비해, 차단막 및 DMAP를 첨가한 전해질을 사용한 셀의 Voc는 0.75V로 크게 향상되었으며, 셀 효율은 5.1%에서 6.4%로 약 1.3% 향상되었다.

**감사의 글**

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력 양성사업으로 수행된 연구결과임.

**References**

[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, Wiley-VCH, 2005.  
 [4] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", Nature, Vol.353, pp.737-740, 1991.  
 [5] M. Grätzel, "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<sub>2</sub>-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] Chi-Hwan Han, Youl-Moon Sung, "Fabrication of nanoporous TiO<sub>2</sub> for dye-sensitized solar cell application", Trans. KIEE, Vol.58, 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] M.Fujimoto, H.Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi, N. Awaya, Phys., Lett. 89, pp. 223509, 2006.  
 [12] A. W. C. Lin, N. Armstrong, T. Kuwana, X-ray Photoelectron/Auger Electron Spectroscopic Studies of Tin and Indium Metal Foils and Oxides. Anal. Chem., Vol.49, pp.1228. 1997.  
 [13] E. Kuantama, D. W. Han, Y. M. Sung, J. E. Song, C. H. Han, Structure and thermal properties of transparent conductive nanoporous F:SnO<sub>2</sub> films. Thin Solid Films, Vol.517, No.14, pp.4211-4214, 2009.  
 [14] H. M. Kwon, D. W. Han, D. J. Kwak, and Y. M. Sung, Preparation of nanoporous F-doped tin dioxide films for TCO-less dye-sensitized solar cells application. Current Applied Physics, Vol.10, pp.172-175, 2010.

◇ 저자소개 ◇



**박희대 (朴姬大)**

1986년 6월 16일생. 2012년 경성대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 현재 2012년 경성대학교 대학원 전기전자공학과 석사과정.



**주봉현 (朱奉鉉)**

1987년 11월 20일생. 2011년 8월 경성대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 현재 2012년 경성대학교 대학원 전기전자공학과 석사과정.



**성열문 (成烈汶)**

1966년 11월 2일생. 1992년 부산대학교 전기공학과 졸업. 1994년 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996년 8월 동대학교 대학원 졸업(박사). 1997년 7월부터 일본 Kyushu 대학 Post-doc. 연구원. 1998년 7월부터 동대학 조수. 2002년 2월부터 일본 Miyazaki 대학 전기전자공학과 조교수. 2006년 3월부터 현재 경성대학교 전기전자공학과 교수. 2011년 9월~

2012년 8월, 미국 UW-Madison 방문교수.  
 Tel : (051) 663-4777  
 Fax : (051) 624-5980  
 E-mail : ymsung@ks.ac.kr