

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 TiO_2 less than $\sim 200\text{nm}$ in thickness, as a blocking layer, was deposited by rf sputtering onto the 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 LiI and 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 Ω , respectively. The R_2 impedance related by electron transportation from porous 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, 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 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 TiO₂ 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 TiO₂/ 염료/ 전해질

/ 상대전극(Pt-coated FTO Glass)으로 구성되어 있고, 차단막이 코팅된 셀 구조는 FTO 전극/ TiO₂ 차단막/ 다공질 TiO₂/ 염료/ 전해질/ 상대전극(Pt-coated FTO Glass)으로 구성된다. 전자가 TiO₂층에서 투명전도성 산화물(FTO)층으로 이동하여 외부 회로로 전달되는 과정에서, 투명 전도 층에서 외부 회로로 가기 전에 전해질을 구성하고 있는 산화환원쌍인 I₃⁻와 전자가 만나게 되면, 3I⁻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 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. 염료 태양전지의 전해질은 아래 식 (1)에 나타낸 Iodine의 산화환원체(Redox Couple)가 주로 사용되고 있다.

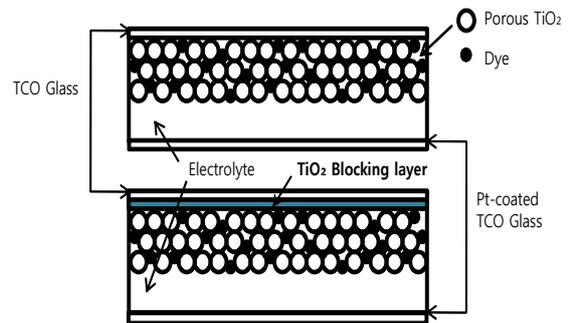


그림 1. 기존 염료 태양전지(상)와 차단막을 코팅한 염료 태양전지(하)

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(I₂)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 TiO₂ paste(Solaronix, D-paste)를 도포하고, 450°C에서 30분간 열처리하였다. 제작된 전극을 N3 염료에 담그고, 24시간동안 흡착시켰다. 흡착시킨 전극 위에 고주파 마그네트론 스퍼터링으로 TiO₂ 박막을 증착하였다. 스퍼터링에 의한 차단막 적층과정은 다음과 같다. 먼저 기판과 타겟 사이의 거리를 6cm로 설정하고, 챔버 내의 불순물을 제거하기 위해 초기 진공을 2×10⁻⁶Torr의 압력까지 배기하였다. 그 후 챔버 내에 아르곤(Ar) 가스를 주입하여 4mTorr의 압력에서 플라즈마를 발생시키고, 압력을 유지시키면서 5%의 산소(O₂)를 주입하여 반응성 플라즈마를 형성하였다. 이때 기판온도는 150°C로 유지하였고, 300W의 고주파 전력으로 30분간 스퍼터링하였다.

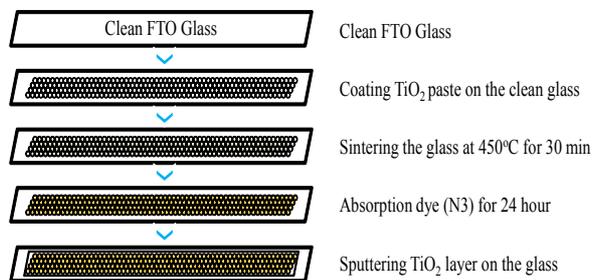


그림 2. 차단막이 코팅된 광 전극 제작과정
Fig. 2. Fabrication process of blocking layer coated photo electrode

3.2 전해질 제작

제작된 전해질의 조성은 표 1에 정리하였다. 첨가제는 TiO₂의 표면에 흡착되어 전자를 공급할 수 있는 구조의 시약들로 선정하여 대부분의 구조에 비 공유 전자쌍을 가진 질소 원자가 포함되어 있다. E₁-E₂의 전해질은 전해질 내의 이온성 액체의 농도를 최적화하기 위하여 선정된 전해질이며, E₃-E₉은 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 ₁	0.3M DMPII
E ₂	0.4M DMPII
E ₃	0.3M DMPII + 0.5M DApm
E ₄	0.3M DMPII + 0.5M ADMpm
E ₅	0.3M DMPII + 0.5M AMBim
E ₆	0.3M DMPII + 0.5M BMpz
E ₇	0.3M DMPII + 0.5M DMAp
E ₈	0.3M DMPII + 0.5M TBp
E ₉	0.3M DMPII + 0.5M CEMim

4. 실험결과 및 고찰

그림 3은 TiO₂ 차단막의 형태를 확인하기 위해 SEM 관측을 통해 얻어진 결과이다. 두께 약 600nm의 FTO 막 위에 형성된 약 100nm 두께의 TiO₂ 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 TiO₂ 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.

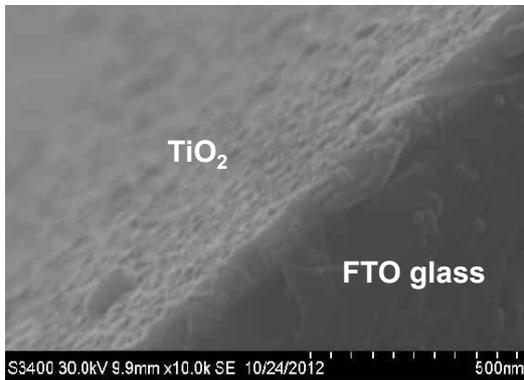


그림 3. TiO₂ 차단막의 SEM 사진
Fig. 3. SEM image of TiO₂ blocking layer

표 2에 차단막을 사용한 셀과 일반 셀의 임피던스 특성을 측정된 결과를 나타내었다. 측정 결과 일반적인 염료 태양전지의 경우 R_h는 8.1, R₁은 14.2, R₂는 17.7, R₃는 11.5Ω으로 각각 나타났다. 차단막을 사용하여 제작한 셀의 경우 R_h는 8.3, R₁은 13.8, R₂는 15.2, R₃는 11.9Ω의 측정값을 얻을 수 있었다. 여기서 R_h는 FTO 투명전도막의 임피던스를, R₁은 상대전극의 전하이동에 관한 임피던스 특성을 각각 나타낸다. 그리고 R₂는 TiO₂/염료/전해질 영역의 임피던스이고, R₃는 전해질 내의 임피던스를 각각 나타낸다. 제작한 두 종류의 셀은 같은 상대전극과 전해질, FTO 투명전도막을 사용하였기 때문에 R_h, R₁, R₃는 비슷한 측정값을 얻을 수 있었다. 반면 R₂는 차단막을 사용할 경우 훨씬 낮은 수치를 보였다. 이는 차단막에 의해 역 전자전달 반응이 해소되면서 저항 값이 저하되는 것으로 보인다[14].

표 2. TiO₂ 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 ₂ blocking layer
R _h	8.1Ω	8.3Ω
R ₁	14.2Ω	13.8Ω
R ₂	17.7Ω	15.2Ω
R ₃	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 E₇ 전해질의 효율이 6.4%(V_{oc}: 0.75V, J_{sc}: 14.7mA/cm², ff: 0.58)로서 상대적으로 높게 나타났다. E₇ 전해질의 첨가제는 DMAp로 그 구조는 표 1에 나타내었듯이 피리딘의 알파 위치에 2차 아민이 붙어있는 구조이다.

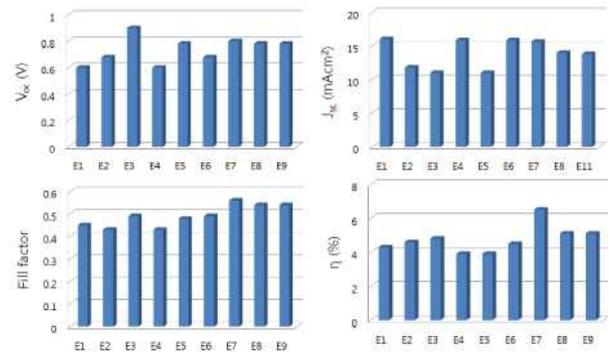


그림 4. E₁-E₉ 전해질을 적용한 염료 태양전지의 광전변환 특성

Fig. 4. Photovoltaic properties of DSCs samples prepared with E₁-E₉ electrolytes

5. 결 론

본 논문에서는 염료감응 태양전지의 효율저하 원인 중 하나인 역 전자전달 반응을 해결하기 위해 FTO층에 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로써 TiO₂ 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 TiO₂/ 전해질 사이의 임피던스 R₂의 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 TiO₂ 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 TiO₂-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 TiO₂ 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:SnO₂ 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