

V₂O₅가 첨가된 반도체 산화물의 특성개선연구

A Study on the Characteristics of Semiconductor Oxides with V₂O₅

이 돈 규^{*}

Don-Kyu Lee^{*}

Abstract

In the dye-sensitized solar cell, the semiconductor oxide plays an important role in the generation and transport of electrons, and thus extensive research on this has been continuously carried out. In this study, the characteristics of dye-sensitized solar cell are studied by fabricating semiconductor oxide doped with V₂O₅. The TiO₂ paste with V₂O₅ is prepared by the screen printing method of the sol - gel process and the surface and electrical properties are measured. The addition of V₂O₅ increased grain size and improved the open circuit voltage, short circuit current, charge factor and conversion efficiency of the dye sensitized solar cell.

요 약

염료감응형 태양전지에서 반도체 산화물은 전자의 생성과 이동에 중요한 역할을 하므로 이에 관한 광범위한 연구가 지속적으로 수행되고 있다. 본 연구에서는 V₂O₅를 첨가시킨 반도체 산화물을 제작하여 염료 감응 태양 전지의 특성을 연구하였다. V₂O₅가 첨가된 TiO₂ 페이스트는 졸 겔 공정의 스크린 인쇄 법으로 제조하였고, 이에 따른 표면특성 및 전기적 특성을 측정하였다. V₂O₅가 첨가됨에 따라 결정립 크기가 증가하였고 염료감응태양전지의 개방 회로 전압, 단락 전류, 충전 계수 및 변환 효율 특성이 개선됨을 확인할 수 있었다.

Key words : dye-sensitized solar cell, semiconductor oxide, V₂O₅, TiO₂ paste, conversion efficiency

1. 서론

태양 에너지는 미래의 에너지 위기를 극복하기 위한 가장 각광받고 있는 에너지 자원으로, 특히, 염료감응형 태양전지(DSSC)는 생산 비용이 낮고 환경친화적이므로 1991년 Gratzel의 보고서 이후 태양전지 연구 분야에서 상당한 관심을 끌고 있다[1]. DSSC는 간단한 제조 과정, 경량성, 유연성, 반투명 및 다양한 조명 조건에서의 우수한 성능을 가지지

만, 결정질 실리콘으로 만들어진 기존의 태양전지와 비교하면 전력 변환 효율이 낮다[2]. 표준적인 DSSC의 구조는 그림 1 에서와 같이 TCO 기판 표면에 도포된 TiO₂에 염료가 흡착된 상태의 광전극과 Pt가 코팅된 상대전극이 샌드위치 구조로 접합되어 있으며, 상대전극의 구멍을 통해 전해질이 채워진 형태이다. DSSC는 광전극에 흡착되어있는 염료에 태양광이 조사되면 전자-정공 쌍이 생성되고, 염료에 있는 전자는 여기 되어 TiO₂의 전도띠

* Dept. of Electronics Engineering, Dong-Eui University

★ Corresponding author

E-mail : donkyu@deu.ac.kr, Tel : +82-51-890-1666

Manuscript received Dec. 4, 2018; revised Dec. 16, 2018; accepted Dec. 19, 2018

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

를 통해 이동한 전자는 TCO 전극을 통해 외부 회로로 이동하면서 전류가 흐르게 된다. 이와 동시에 전해질에서도 산화-환원 반응이 일어나면서 염료에 소비된 전자를 채워줌으로 인해서 지속적으로 전기를 발생시키는 원리로 동작한다. DSSC는 지금까지 저렴한 비용과 간단한 공정, 여러 분야에 응용이 된다는 큰 장점을 가지고 있지만 현재까지 약 13%라는 낮은 광전효율을 보이기 때문에 상용화를 시키기에는 아직 미흡한 점이 있으므로, 반도체 산화물의 표면에서 전하의 분리, 재결합 및 광생성, 전자의 트래핑 등과 같은 계면특성에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다[3]. 특히, 전체 에너지 변환 효율을 최적화하기 위해서는 재결합 전류를 낮추고 광 흡수를 향상 시키며 우수한 전기적 특성을 보장하는 다양한 산화물 반도체의 물질 구조를 만드는 것이 중요하다. 본 논문에서는 TiO_2 에 V_2O_5 를 각각의 비율로 첨가하여 DSSC의 특성을 개선 시켜 보았다. 바나듐계 산화물은 자연계에 풍부하게 존재하여 비용이 저렴하며, 우수한 전기 전도성 및 안정성으로 인해 잘 사용되는 전이 금속 산화물이다. 특히, V_2O_5 는 TiO_2 보다 전도도가 낮으므로 DSSC에서 생성되는 전자의 흐름을 더욱 효과 있게 해줄 수 있을 것으로 기대하였다.

II. 본론

1. 반도체 산화물 페이스트 제조

광전극에 사용되는 페이스트의 제조는 다음과 같다. V_2O_5 의 존재 유무에 따른 특성을 비교하기 위해 TiO_2 만 존재하는 페이스트를 만들었다. 먼저

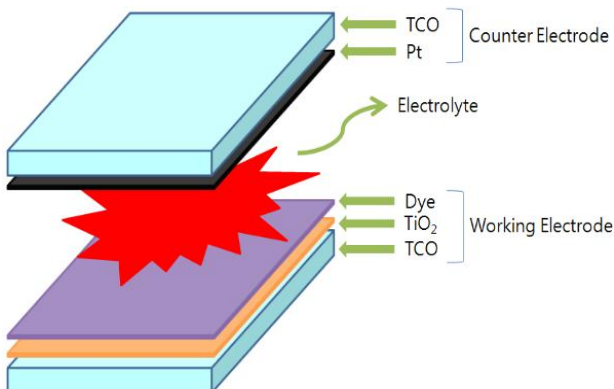


Fig. 1. A structure of standard dye-sensitized solar cell.
그림 1. 표준형 염료감응형 태양전지 구조

TiO_2 (anatase, 98.5%, junsei) 5g을 Ethanol 5ml, 페이스트 제조용 바인더 2ml을 $80^\circ C$ 온도에서 2시간 동안 교반을 시켜 TiO_2 페이스트를 제조하였다. V_2O_5 를 혼합하기 위해 V_2O_5 (99.2%, Alfa) 를 각각 1g, 1.5g, 2.0g을 순차적으로 에탄올 5ml, 페이스트 제조용 바인더 1ml를 넣어 교반 후, 미리 만들어 놓은 TiO_2 페이스트와 혼합 하여 $80^\circ C$ 온도에서 2시간 동안 교반을 하여 페이스트를 완성하였다.

2. DSSC 제작

DSSC의 전극을 제작하기 위해 먼저 TCO 유리 기판을 $1cm \times 2cm$ 크기로 자른 후, 2-Propanol, Acetone, 알코올, 증류수의 순서로 각각 10분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척을 하고, 오븐을 이용하여 유리 기판을 건조 시킨다. 광전극 제조를 위해 준비된 유리기판 위에 스크린 프린팅법으로 제조한 각각의 페이스트를 유효면적 $0.25cm^2$ 의 크기로 도포하였다. 도포된 페이스트를 $450^\circ C$ 의 온도에서 30분간 소성을 시킨 후, 미리 제조해 놓은 루테튬 계열의 N719 염료에 충분히 흡착이 되도록 24시간 동안 진행 시킨 뒤 Ethyl Alcohol (C_2H_5OH)에 10분 동안 넣어두고 단분자층을 형성시켜 광전극을 제작하였다. 상대전극은 미리 잘라 놓은 유리기판에 전해액 주입을 위해 탁상 드릴을 이용하여 직경 $0.75mm$ 의 크기로 구멍을 뚫은 후, 광전극과 동일한 공정으로 세척을 시키고 건조하였다. 건조를 마친 상대전극 상에 촉매 역할을 하는 백금(H_2PtCl_6)을 스포이드를 이용하여 골고루 분포시킨 후 $450^\circ C$ 의 온도에서 30분간 열처리를 하여 완성하였다. 이렇게 제작된 광전극과 상대전극은 사이에 $60\mu m$ 두께의 hot-melt sealing sheet (SX 1170-60)필름을 이용하여 오븐에서 $120^\circ C$ 의 온도로 2분간 열처리를 하여 접합시켰다. 접합된 전극은 상대 전극에 뚫어 놓은 구멍을 통해 전해질(0.5M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-tertbutylpyridine in acetonitrile)을 주입한 후, 전해질의 누수를 막기 위해 cover glass를 상대 전극의 구멍에 봉합하여 DSSC를 완성하였다.

3. DSSC 측정

TiO_2 와 V_2O_5 가 제대로 혼합되었는지를 알아보기 위하여 FESEM (field emission scanning electron microscopy)을 사용하여 표면이미지를 촬영하였고, XRD (X-ray diffraction)를 사용하여 패턴을 측정

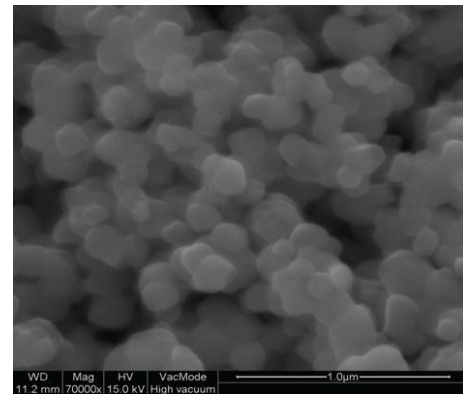
하였다. 완성된 DSSC는 air mass(AM) 1.5 one-sun ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 조건의 제논램프를 사용하여 디지털 소스미터(Keithley Instruments Inc, Model 2400)로 V-I 특성곡선을 측정하여 개방전압, 단락전류, 충전률과 효율 특성을 얻었다. 태양전지의 에너지 변환 효율은 태양광에서 얻어지는 단위면적당 태양광 강도에 대한 최대출력의 비율로써 단락전류(J_{sc})와 개방전압(V_{oc}), 충전률(FF)을 구하였다[4-5]. 태양전지의 V-I 특성곡선의 질을 나타내는 파라미터로서 태양전지의 가장 중요한 척도가 되는 충전률을 나타내는 FF(Fill Factor)는 최대출력을 개방전압(V_{oc})과 단락전류(J_{sc})의 곱으로 나눈 값으로 얻을 수 있다. FF는 셀의 내부 저항과 많은 관련이 있으며 내부 저항이 작아질수록 FF의 값은 증가하게 되고, 전형적인 FF의 값의 범위는 $0.5\sim 0.82\%$ 이다. FF는 태양전지에서 최적의 동작전류와 동작전압이 얼마나 단락전류와 개방전압의 값과 가까운지를 나타내는 값으로 태양전지의 효율특성과 밀접한 관계가 있는 중요한 파라미터이다.[6]

III . 실험결과 및 고찰

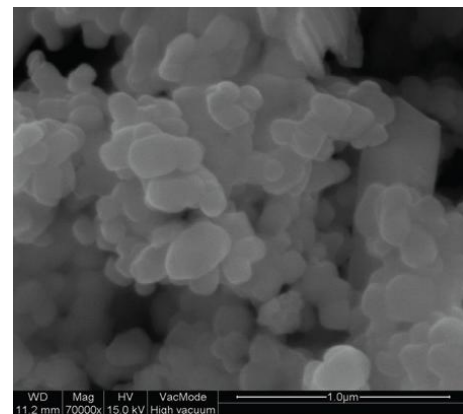
그림 2는 입자 크기의 변화를 알아보기 위해 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림 2 (a)는 순수 TiO_2 페이스트의 SEM 이미지이고, (b)는 TiO_2 에 V_2O_5 가 첨가된 페이스트의 SEM 이미지이다. 두 페이스트 모두 불규칙한 모양을 나타내고 있으며 TCO 기판 위에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한, V_2O_5 가 혼합됨으로 인해서 기존의 TiO_2 만 있을 때 보다 입자가 커지는 것을 확인할 수 있다.

그림 3은 V_2O_5 가 효과적으로 혼합되었는지 알기 위해 XRD 패턴을 분석한 결과이다. 아나타제 상의 TiO_2 결정 구조를 나타내는 (101), (004), (200), (105), (211) 및 (204) 에 해당하는 25.29° , 37.79° , 48.01° , 53.91° , 55.06° 및 62.57° 에서 피크를 확인할 수 있었고, 20° 에서 30° 사이를 확대한 그림에서 20° 부근의 피크를 통해 전형적인 V_2O_5 의 피크를 확인할 수 있다.

그림 4는 V_2O_5 의 비율에 따른 특성에 따른 V-I 특성곡선을 나타낸 그래프이다. 본 실험에서 개방전압의 경우 TiO_2 만 존재했을 때는 $0.70(\text{V})$ 였으며, V_2O_5 가 첨가됨에 따라 각각 $0.68(\text{V})$, $0.77(\text{V})$,



(a) TiO_2



(b) $\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$

Fig. 2. A Changes of SEM image due to addition of V_2O_5 . 그림 2. V_2O_5 첨가에 따른 SEM 이미지의 변화

$0.74(\text{V})$ 가 측정되어, V_2O_5 가 혼합되어도 개방 전압은 큰 변화를 보이지 않았다. 단락 전류의 경우 TiO_2 만 존재했을 경우 $7.3(\text{mA}/\text{Cm}^2)$ 가 흘렀고, V_2O_5 의 첨가에 따라 각각 $7.8(\text{mA}/\text{Cm}^2)$, $9.1(\text{mA}/\text{Cm}^2)$, $8.8(\text{mA}/\text{Cm}^2)$ 가 측정되었다. 개방전압보다 단락 전류가 확연히 증가하는 이유는 전자의 이동도와 밀접한 관련이 있다. 염료에서 여기되는 전자들이 TiO_2 로 이동 후, TCO 전극으로 이동하게 되는데 이때 염료와 전해질에서 재결합이 일어나면서 이동하는 전자들이 줄어들게 되어 효율 저하가 생기지만, TiO_2 의 전도대보다 낮은 V_2O_5 를 첨가함으로써 염료와 전해질과의 재결합 전에 TiO_2 에서 V_2O_5 의 전도대로 전자가 이동을 하면서 재결합이 줄어들게 되어 단락 전류가 증가하게 되는 것이다. 그러나 V_2O_5 의 비율이 너무 많아지게 되면 단락 전류가 줄어들게 되는데, 이는 염료에서 생성된 전자가 TiO_2 의 전도대가 아닌 V_2O_5 의 전도대로 이동되기 시작하면서 단락 전류가 더 낮아지게 된다. FF의 경우 TiO_2 만 존재할 때 0.52 이었고 V_2O_5 의 비율

에 따라 0.5, 0.54, 0.53로 1.5g일 때 가장 높은값이 나오게 되어, 효율도 마찬가지로 2.66%에서 비율에 따라 각각 2.65%, 3.78%, 3.45%로 V₂O₅가 혼합되면서 더 개선되는 경향을 보인다. 이 측정 결과값을 정리하여 표 1에 나타내었다.

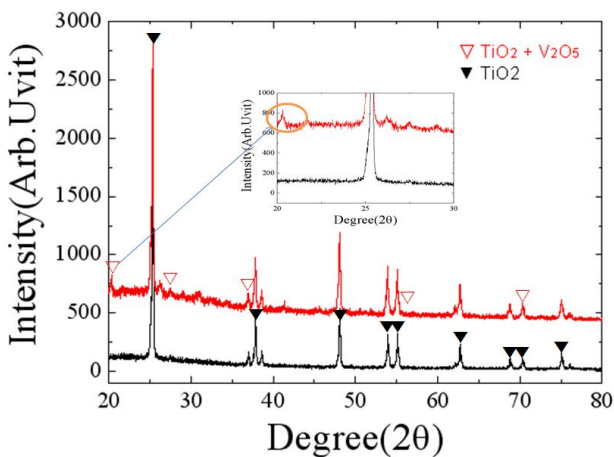


Fig. 3. A Changes of XRD pattern due to addition of V₂O₅.
그림 3. V₂O₅ 첨가에 따른 XRD 이미지의 변화

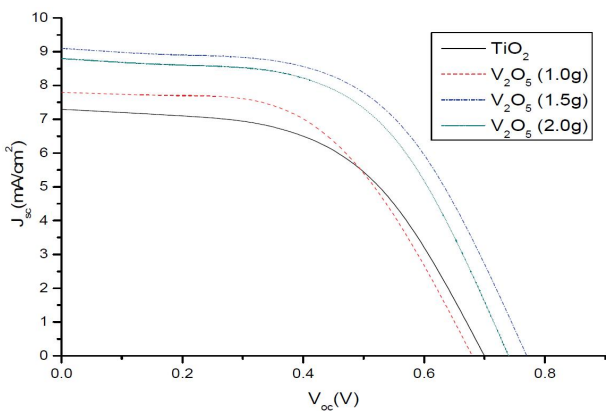


Fig. 4. V-I characteristics curve of V₂O₅-doped TiO₂.
그림 4. V₂O₅ 첨가에 따른 V-I 특성곡선

Table 1. Characteristics of DSSC due to addition of V₂O₅.
표 1. V₂O₅의 첨가에 따른 DSSC 특성

	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF	η(%)
TiO ₂	7.3	0.7	0.52	2.66
TiO ₂ +V ₂ O ₅ 1g	7.8	0.68	0.5	2.65
TiO ₂ +V ₂ O ₅ 1.5g	9.1	0.77	0.54	3.78
TiO ₂ +V ₂ O ₅ 2g	8.8	0.74	0.53	3.45

VI. 결론

본 논문에서는 DSSC의 전자이동도과 가장 관련이 있는 반도체 산화물 TiO₂에 V₂O₅를 각각의 비율로 혼합 및 제작하여 그 특성을 살펴보았다. V₂O₅가 효과적으로 혼합되었는지를 알아보기 위해 SEM 이미지와 XRD 분석을 통하여 확인하였고, V-I 특성을 측정하여 태양전지의 단락전류, 개방전압, 충전률, 효율 특성을 알아보았다. TiO₂의 전도대보다 낮은 전도대를 가지고 있는 V₂O₅를 혼합함으로써 염료에서 여기된 전자가 이동을 할 때, 염료와 전해질과의 재결합 전에 V₂O₅의 전도대를 통해서 이동하므로 보다 효과적으로 TCO 전극으로 전달되는 것을 확인하였다. 따라서 TiO₂에 V₂O₅를 1.5g 첨가하여 제작된 DSSC의 효율은 2.66%에서 3.78%로 약 40% 증가하였다. 그러나, V₂O₅를 더 많은 비율로 혼합한 경우에는 전자가 TiO₂의 전도대가 아닌 V₂O₅로 전달되어 오히려 효율은 더 낮아지게 되었다.

References

[1] M. Grätzel, "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells," *Inorg, Chem*, 44(20), 6841-6851, 2005. DOI:10.1021/ic0508371

[2] Chou C. S., Yang R. Y., Weng M. H., Yeh C. H., "Preparation of TiO₂/dye composite particles and their applications in dye - sensitized solar cell," *Powder Technology* 187, 181-189, 2008. DOI:10.1016/j.powtec.2008.02.010

[3] Deepa K.G., Lekha P., Sindhu S., "Efficiency enhancement in DSSC using metal nanoparticles: A size dependent study," *Solar Energy* 86, 326-330, 2012. DOI:10.1016/j.solener.2011.10.007

[4] G. P. Kalaignan, M. S. Kang, and Y. S. Kang, "Effects of compositions on properties of PEO-KI-I@ salts polymer electrolytes for DSSC," *Solide State Ionics* 177, 1091, 2006. DOI:10.1016/j.ssi.2006.03.013

[5] Takayuki KITAMURA, Hiroshi MATSUI, Kenich OKADA, "Dye-sensitized solar cell - high performance and large area module," *表面技術*, 59(3), 172-176, 2008.

[6] L. D. Partain, "Solar cells and Their Applications," John Wiley Inc., pp.70-77, 1995.

BIOGRAPHY

Don-Kyu Lee (Member)



2002 : BS degree in Electrical Engineering, Pusan National University.

2004 : MS degree in Electrical Engineering, Pusan National University.

2007 : PhD degree in Electrical Engineering, Pusan National University.

2008 ~ : Professor in Electrical Engineering, Dong-Eui University.