

TiO₂-Nb₂O₅ 반도체 산화물을 이용한

염료 감응 태양전지 특성개선연구

A Study on the Characteristics of TiO₂-Nb₂O₅

Semiconductor Oxides Using Dye-Sensitized Solar Cell

김 해 마 로*, 이 돈 규*

Haemaro Kim*, Don-Kyu Lee*

Abstract

Semiconductor oxides such as TiO₂ involved in light conversion efficiency are the main elements of dye-sensitized solar cells (DSSC) and are used to mix different semiconductor oxides to improve efficiency. In this research, characteristics of the dye-sensitive solar cell are studied using semiconductor oxide formed by mixing TiO₂ and Nb₂O₅. A solar cell is manufactured by adding Nb₂O₅ at different ratios in order to analyze electrical characteristics of a mixed semiconductor oxide on light conversion efficiency. With the addition of Nb₂O₅, the conductivity was further enhanced than the recombination phenomenon caused by contact with electrolytes, confirming the improve of short-circuit, open voltage, and conversion efficiency of solar cells.

요 약

광 전환 효율에 관여하는 TiO₂와 같은 반도체 산화물은 염료 감응 태양전지(Dye-sensitized solar cell, DSSC)의 주요 요소이며, 효율을 개선하기 위해 서로 다른 반도체 산화물을 혼합하여 Pastes를 제조해 사용하는 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 TiO₂-Nb₂O₅ 혼합 반도체 산화물을 제조하여 염료 감응 태양전지의 특성을 분석하였다. 혼합 반도체 산화물이 광 전환 효율에 미치는 전기적인 특성을 분석하기 위해서 Nb₂O₅를 서로 다른 비율로 첨가하여 태양전지를 제작하였다. 이에 Nb₂O₅가 첨가됨에 따라 전해질과의 접촉에 의한 재결합 현상보다 전도성이 강화되어 태양전지의 단락 전류, 개방전압, 변환 효율 등이 개선되는 것을 확인하였다.

Key words : Dye-Sensitized Solar Cell, Semiconductor Oxide, Nb₂O₅, TiO₂ Pastes, Conversion efficiency

1. 서론

Si계 태양전지는 비교적 높은 에너지 변환 효율로 많이 사용되고 있다. 하지만 원재료의 수급이 불균형하고, 복잡한 공정과정 등의 문제를 해결하기

위한 새로운 차세대 태양전지의 개발과 빠른 상용화가 시급하다. 이에 따라서 주목받는 것이 M.Grätzel 교수가 고안한 염료 감응 태양전지(Dye-sensitized solar cell, DSSC)로 낮은 발전단가, 환경친화성, 투명한 태양전지, 다양한 색상 구현 가능, 유연성 등

* Dept. of Electrical Engineering, Dong-Eui University

★ Corresponding author

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

Manuscript received, Jun. 11, 2019; revised, Jun. 17, 2019; accepted, Jun. 17, 2019.

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.

의 우수한 경쟁력을 갖춰 많은 연구가 이루어지고 있다. DSSC는 반도체 산화물, 투명전극, 염료, 백금, 전해질로 나누어진 구조를 가졌으며, 광 전환 효율을 증대시키기 위한 나노입자 산화물 연구가 DSSC의 연구에서 주목받고 있다.

태양전지 내부의 전자이동과 관련 있는 TiO_2 는 단락 전류, 개방전압 특성을 결정짓는 주요 요소이며, 최적의 효율을 나타내는 제작조건은 계속해서 연구되고 있다[1-2].

본 논문에서는 서로 다른 반도체 산화물인 TiO_2 와 Nb_2O_5 을 혼합하여 DSSC를 제작해 최적의 조건을 알아보았다. $TiO_2-Nb_2O_5$ 을 혼합하여 사용하는 이유는 TiO_2 의 전도대 전위보다 낮은 전도대 전위를 가지는 Nb_2O_5 가 차단막 역할을 하게 됨으로써 전자가 반도체 산화물에 주입되는 속도와 통과되는 속도의 차로 일어나는 재결합 현상이 줄어들고 그로 인해 전자는 증가하게 되고 DSSC 전류 역시 상승하여 에너지 변환 효율이 향상될 것으로 보여 사용하였다. SEM(Scanning Electron Microscope) 및 XRD(X-ray diffraction)를 통해 미세구조를 분석하였고, I-V 특성을 분석함으로써 $TiO_2-Nb_2O_5$ 최적의 혼합비와 전기화학적 특성을 알아보았다 [3-5].

II. 본론

그림 1과 같이 광 전극과 상대 전극의 샌드위치 구조로 되어있는 염료 감응 태양전지를 제작함에 앞서 광 전극에 도포할 TiO_2 , Nb_2O_5 혼합 반도체 산화물 제조는 다음과 같다. TiO_2 1[g] 기준으로 Nb_2O_5 을 넣고, Acetic Acid 0.5[ml]를 첨가하여 10분간 혼합하였다. 추가로 증류수 0.35[ml] 첨가하여 5분간, Ethanol 0.5[ml] 첨가하여 20분간, 추가로 Ethanol 0.5[ml]를 더 첨가하여 10분간 혼합하였다.

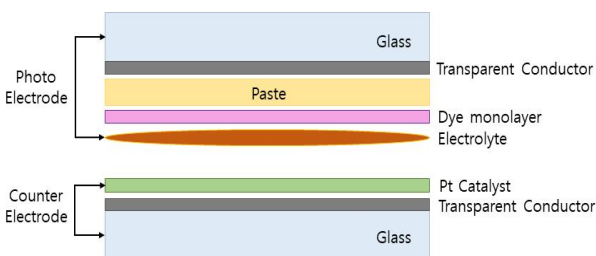


Fig. 1. Structure of Dye-Sensitized Solar Cell.
그림 1. 염료 감응 태양전지의 구조

그리고 Triton X-100 1[ml]을 첨가하여 40분간 혼합시켜 혼합물의 화학적 결합 및 점도를 개선함으로써 Pastes 제조를 완성하였다.

광 전극의 경우 FTO 유리기판을 1×1.5 [cm^2] 크기로 자른 다음 초음파 세척기에 2-Propanol, Acetonitrile, 에탄올, 증류수 순서로 각각 10분씩 세척을 진행하였다. 그리고 Drying Oven을 이용해 유리기판을 건조하고, 제조한 Pastes를 Doctor Blade 기법으로 $0.25[cm^2]$ 크기로 도포 하였다. 도포 후 $450 [^\circ C]$ 온도로 소성로에서 30분간 소성을 진행하였고, 소성된 유리기판을 TiO_2 와 결합력이 뛰어난 루테튬계 N719 염료에 24시간 침지시켜 염료를 흡착하였다. 흡착이 끝난 뒤 염료를 단분자층으로 형성하고, 표면의 불필요한 염료를 제거하여 효율을 높아지게 하는 에틸알코올(C_2H_5OH)에 10분간 넣어둔 뒤 다시 건조하여 광 전극을 완성하였다.

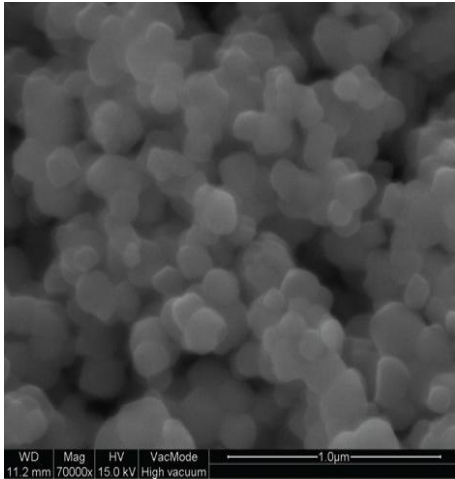
상대 전극은 광 전극과 같이 잘라둔 유리기판에 태양전지 제작할 때 전해액 주입을 위한 구멍을 사선 방향으로 $0.7[mm]$ 크기로 뚫은 뒤 광 전극과 같이 세척 및 건조를 시켰다. 건조를 끝낸 유리기판에 촉매 역할을 할 백금(H_2PtCl_6)을 코팅한 후 $450[^\circ C]$ 온도로 소성로에서 30분간 소결시켜 상대 전극을 완성하였다. 완성된 양전극 접촉면 사이에 $60[\mu m]$ 두께의 실링지(SX 1170-60)를 두고 고정 한 뒤 $120[^\circ C]$ 온도로 30분간 열처리를 하여 양전극을 접합시켰다. 접합 후 상대 전극의 구멍에 전해질을 주입하고, 전극 구멍을 cover glass를 통해 봉합해 전해액 누수를 방지함으로써 DSSC를 완성하였다.

DSSC는 AM(Air mass)1.5, $100[mW/cm^2]$ 조건의 제논램프 빛을 셀에 조사하여 연결된 소스 미터(Keithley, Model 2400)를 사용해 I-V 특성곡선을 측정하였다. 광 변환 효율은 태양광에서 얻어지는 단위면적당 태양광 강도에 대한 최대출력의 비로 단락 전류, 개방전압, Fill Factor로 결정된다[6-7].

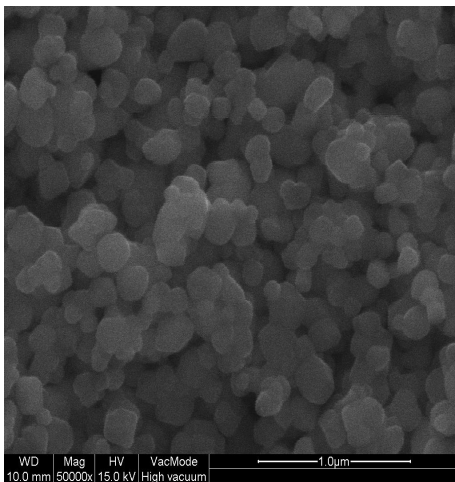
III. 실험결과 및 고찰

혼합비에 따른 $TiO_2-Nb_2O_5$ 반도체 산화물의 입자 크기 변화를 SEM 이미지를 통해 확인하였다. 그림 2는 $TiO_2-Nb_2O_5$ 각각의 혼합비에 따른 광 전극의 표면 형태를 나타내며, 표면 위에 균일하게 분포되어 있음을 볼 수 있다. 그림 2의 (a), (b), (c)

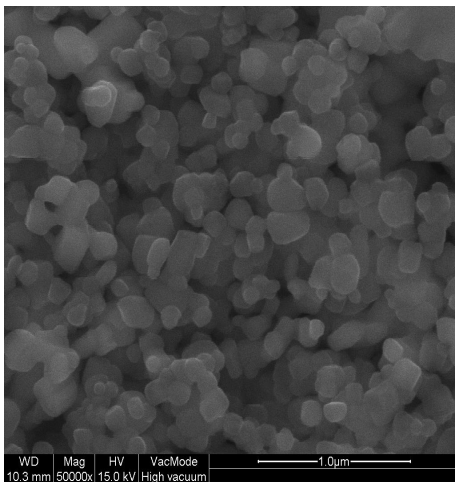
순으로 Nb₂O₅의 첨가비가 증가할수록 염료 및 전해질의 접촉 면적이 증가하고, 이는 효율이 개선되는 원인이 될 수 있다.



(a) TiO₂



(b) TiO₂+Nb₂O₅ 10 wt%



(c) TiO₂+Nb₂O₅ 15 wt%

Fig. 2. SEM image depending on addition of Nb₂O₅. 그림 2. Nb₂O₅ 첨가에 따른 SEM 이미지

광전류 생성은 반도체 산화물과 직접적인 관계가 있으며, TiO₂의 입자 크기 및 결정구조는 에너지 변환 효율에 큰 영향을 미치게 된다. 그림 3은 Nb₂O₅가 첨가되는 TiO₂의 입자 크기와 결정구조를 확인하기 위해 XRD 패턴 분석하여 나타낸 것이다. 전형적인 TiO₂ Peak 값의 경우는 이전 논문에서 제시하였으며, 분석 결과 Nb₂O₅ Peak 값을 확인함으로써 TiO₂와 Nb₂O₅가 잘 섞여 있음을 확인할 수 있다[6].

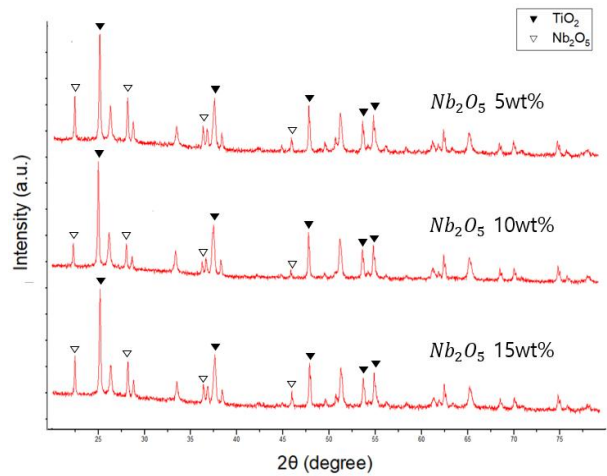


Fig. 3. XRD image depending on addition of Nb₂O₅. 그림 3. Nb₂O₅ 첨가에 따른 XRD 이미지

그림 4는 각각의 혼합비에 따라 I-V 특성을 나타낸 그래프이며, 표 1은 각각의 단락 전류, 개방전압, Fill Factor(FF), 효율 등의 파라미터 값을 나타낸 것이다.

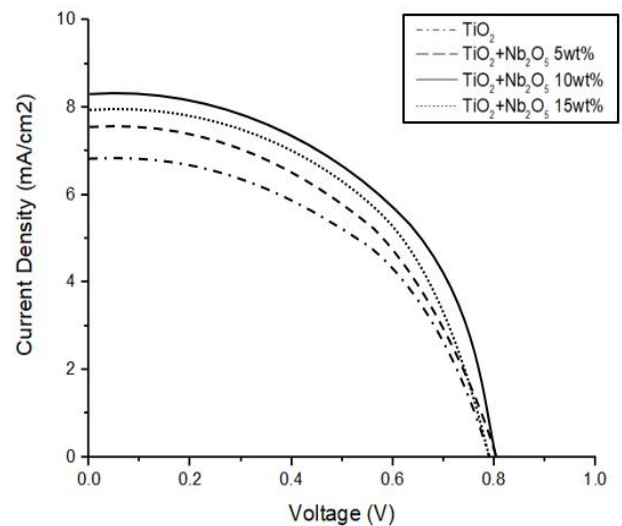


Fig. 4. I-V Characteristics curve of Nb₂O₅-doped TiO₂. 그림 4. Nb₂O₅ 첨가에 따른 I-V 특성곡선

Table 1. Please put the title of figure here.

표 1. 혼합비에 따른 TiO₂-Nb₂O₅ DSSC 특성

	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	η [%]
TiO ₂	6.88	0.79	0.53	2.88
TiO ₂ -Nb ₂ O ₅ 5 wt%	7.54	0.80	0.55	3.32
TiO ₂ -Nb ₂ O ₅ 10 wt%	8.12	0.81	0.61	4.06
TiO ₂ -Nb ₂ O ₅ 15 wt%	7.91	0.78	0.58	3.58

TiO₂만 존재할 때의 개방전압은 0.79[V] Nb₂O₅ 첨가함에 따라 0.80[V], 0.82[V], 0.79[V]가 측정되었다. 단락 전류의 경우, TiO₂만 존재할 때 6.88 [mA/cm²], Nb₂O₅ 혼합비에 따라서 7.54[mA/cm²], 8.12[mA/cm²], 7.91[mA/cm²]가 측정되었다. 개방전압과 비교 단락 전류가 눈에 띄게 증가 되는 이유는 Nb₂O₅가 화학 집진성이 강하고 전도성이 뛰어나 TiO₂에 첨가될수록 전자 이동도가 증가하기 때문이다. 반면에 Nb₂O₅가 일정비율 이상 첨가될 때 단락 전류가 감소하는 것은 염료에서 생성된 전자가 Nb₂O₅ 전도대로 이동하여 단락 전류가 감소하게 되는 것이다. FF의 경우 TiO₂만 존재할 때 0.53이었고 Nb₂O₅ 혼합비에 따라 0.55, 0.61, 0.58로 10 wt% 첨가비일 때 가장 높게 측정되었고, 효율 또한 2.88%에서 비율에 따라 각각 3.32%, 4.06%, 3.58%로 Nb₂O₅가 혼합될수록 개선되는 경향을 보였다. 결과적으로 TiO₂만 존재했을 때보다 첨가비 10 wt%로 하였을 때 효율이 약 1.41배 증가하여 여러 혼합비 중 가장 우수한 성능을 보였다.

IV. 결론

본 연구에서는 태양전지의 전자 이동도와 관련이 있는 TiO₂에 전도성이 뛰어나며, 집진성이 강한 Nb₂O₅을 혼합하여 단위 Cell을 제작하였다. SEM 및 XRD 분석을 통하여 Nb₂O₅가 첨가비에 따른 혼합 반도체 산화물의 미세구조 특성을 평가하였다. Nb₂O₅의 첨가비별로 I-V 특성을 측정하고 개방전압, 단락 전류, FF 및 효율 특성을 확인하였다. 혼합된 Nb₂O₅의 큰 입자들에 의해서 광 전극의 표면적이 줄어들게 되고, 입자 사이 사이에 커진 기공으로 전해질과의 접촉이 증가하여 재결합이 많아지게 됨을 확인하였다. 그중에서 Nb₂O₅ 10 wt%

의 혼합비를 가질 때 전해질과의 접촉에 의한 재결합 현상보다는 전도성이 더 강화되어 변환 효율을 개선시킬 수 있었다. 결과적으로 효율이 4.06%로 1.41배 향상되었다. 본 논문에서 수행한 연구결과와 평면형태의 태양전지 표면을 변화시켜 적용했을 때 염료 감응 태양전지의 단락 전류 및 에너지 변환 효율이 향상되는지에 대한 연구가 사료된다.

References

- [1] D. Zhang, T. Yoshida, T. Oekermann, K. Furuta, H. Minoura, "Room-Temperature Synthesis of Porous Nanoparticulate TiO₂ Films for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Funct Mater.* Vol.16, pp.1228, 2006. DOI: 10.1002/adfm.200500700
- [2] Hyunwoong Seo, Minkyu Son, Kyoungjun Lee, Jinju Jang, Jitae Hong, Heeje Kim, "The Characteristic Analysis of the Dye-sensitized Solar Cells as the Change of Incident Angle," *Journal of KSNRE*, pp.124-127, 2008.
- [3] J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, and S. Yangida, "Sputtered Nb₂O₅ as a Novel Blocking Layer at Conducting Glass/TiO₂ Interfaces in Dye-Sensitized Ionic Liquid Solar Cells," *J.Phys. Chem. C*, Vol. 111, pp.8092-8097, 2007. DOI: 10.1021/jp0707384
- [4] B. Kos'cielska, "Electrical conductivity of NbN-SiO₂ films obtained by ammonolysis of Nb₂O₅-SiO₂ sol-gel derived coatings," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.354, pp.1549-1552, 2008.
- [5] Don-Kyu Lee, "A Study on the Characteristics of Semiconductor Oxides with V₂O₅," *j.inst.Korean.electr.electron.eng*, Vol.22, No.4, pp.965-969, 2018. DOI: 10.7471/ikeee.2018.22.4.965
- [6] Haemaro Kim, Don-Kyu Lee, "A Study on the Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cell Using Nb₂O₅ Semiconductor Oxides," *j.inst.Korean.electr.electron.eng*, Vol.23, No.1, pp.1330-1333, 2019.
- [7] Hishikawa, Y. Yanagida, M. Koide, N. "Performance Characterization of the dye-sensitized solar cells," *IEEE* 3-7, 2005.

BIOGRAPHY

Haemaro Kim (Member)



2016 : BS degree in Electrical Engineering, Dong-Eui University.
2018 : MS course in Electrical Engineering, Dong-Eui University.

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.