

TiO₂ 적층에 따른 염료감응태양전지 광전효율 향상에 대한 연구

김 찰*, 김기수, 김호영, 한윤수
 대구경북과학기술연구원
 (charming0207@dgist.ac.kr*)

Effect of a double TiO₂ layer on photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell

Cham Kim*, Ki Soo Kim, Ho Young Kim, Yoon Soo Han
 Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST)
 (charming0207@dgist.ac.kr*)

서론

현재와 같은 에너지 소모 증가량이 계속 이어진다면 향후 30년 동안 전 세계 에너지 사용량 약 70%까지 증가할 것으로 예상된다. 이러한 인류의 에너지 사용량을 충당하기 위하여 더 많은 화석 연료가 사용되어야 하며 그에 따른 화석 연료 고갈과 지구온난화 및 각종 기후 변화는 인류의 생존을 위협하는 문제가 되기에 이르렀다. 그에 따라 환경적으로 지속 가능한 에너지는 인류가 확보해야 할 가장 중요한 것이 되었다. 그 중에서도 태양에너지는 무한하고 환경 친화적이라는 측면 때문에 확실한 일차 에너지원으로 인식되어 왔으며, 태양전지를 통하여 전기로 전환하려는 노력이 시도되어 왔다.

태양전지에는 많은 종류가 있지만 현재 실용화 단계에 있는 것은 1세대 태양전지로 불리는 고순도 단결정 실리콘을 사용하는 태양전지이다. 이것은 광전 효율이 15-20% 정도로 높지만 높은 제작 비용과 제조시 발생하는 독성 화합물이 큰 문제점으로 지적되고 있는 실정이다. 보다 환경 친화적이면서 저렴한 제조 단가로 태양전지를 제조하려는 노력이 차세대 태양전지 개발로 이어졌으며 이러한 노력의 결실은 1991년 스위스 EPFL의 Gratzel 그룹에서 보고한 염료감응 태양전지 (dye-sensitized solar cell: DSSC)로 대표될 수 있다[1]. DSSC는 약 10%의 높은 광전변환 효율을 보이면서도 매우 저렴한 가격으로 제조될 수 있으며, 이는 에너지원인 태양광의 흡수와 전하의 운반 체제가 분리되어 있기 때문이다. 이러한 특성으로 때문에 DSSC 제조시 저순도의 물질을 사용할 수 있으며, 그에 따라 낮은 제조단가와 상업적으로 실현 가능한 에너지 전환 효율을 얻을 수 있는 것이다. 덧붙여 DSSC에서 사용되는 물질은 대부분 환경 친화적이라는 장점도 존재한다.

DSSC는 크게 양극(photoanode), 염료(sensitizer), 상대극(counter electrode), 그리고 전해질(electrolyte)로 이루어져 있다. DSSC의 완전한 상용화가 이루어지기 위해서는 양극 물질로 사용되는 결정성 금속산화물의 표면 및 형상 조절을 통한 전자 전달능력 향상, 더 높은 파장대의 빛에 감응하며 화학적으로 안정한 염료 개발, 전자 교환능력 및 안정성이 우수한 상대극 개발, 그리고 액체 전해질에 버금가는 이온 전달능력을 가진 고분자 전해질의 개발이 반드시 필요하다 [2].

DSSC의 양극 물질로는 높은 효율 구현과 화학적 안정성으로 인하여 TiO₂가 가장 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 개질한 TiO₂를 사용하여 이중층 형태의 photoanode를 제조함으로써 DSSC 반도체 층에서 일어나는 전자의 재결합을 억제하고 DSSC의 광전효율을 향상시키고자 하였다. 그에 따라 Cr이 도핑된 TiO₂ (Cr-TiO₂)를 합성하여 순수한 TiO₂층과 함께 이중층 형태의 photoanode를 제조하였고, 이를 DSSC에 적용하였다. 이러한 이중층은 일종의 junction으로 작용하여 전자의 재결합을 억제시켜 주었으며, 이는 전지의 효율 향상으로 이어졌음을 확인할 수 있었다.

본론

1. 실험

TTIP (titanium tetraisopropoxide)를 빙초산에 1차 수화시킨 후, 질산을 사용하여 입자성장을 조절하였다 여기에 증류수를 주입하여 2차 수화를 시키고 약 80 °C에서 peptizing 처리를 하였다. 이 콜로이드 용액을 230 °C에서 12시간 동안 수열 처리한 후, 10 wt%의 TiO₂ sol을 제조하였다. 한편, 상기 2차 수화 시 Cr(NO₃)₃를 증류수와 함께 주입한 후, 동일한 방법을 통하여 10 wt%의 Cr-TiO₂ sol을 제조하였다.

한편, paste 제조를 위하여 ethylcellulose를 에탄올에 약 2시간 동안 용해시킨 후, α-terpineol (TCI)을 주입하였다 (solution A). 앞서 제조한 TiO₂ 및 Cr-TiO₂ 입자를 solution A에 각각 주입하고 약 12시간 동안의 교반 과정을 거쳤다. Rotary evaporator를 사용하여 각 용액들에 존재하는 물과 에탄올을 모두 증발시켜 pastes를 완성하였다 (TiO₂ paste, Cr-TiO₂ paste). FTO (fluorine-doped tin oxide) glass 상에 TiO₂ paste를 doctor-blade 기법으로 증착시킨 후, 500 °C에서 30분 동안의 소성 과정을 거쳤다. 여기에 Cr-TiO₂ paste를 같은 방법으로 추가 증착시키고 염료(N719 (Ruthenium 535-bisTBA))를 흡착시켜 DSSC 양극을 완성하였으며, 이러한 이중층 구조를 CT/T/F로 명명하였다. 또한, 비교 실험을 위하여 TiO₂ 및 Cr-TiO₂만을 FTO에 증착시킨 샘플을 제조하였고 각각을 T/F, CT/F로 명명하였다. 한편, 각 박막들의 두께는 모두 12 μm로 동일하게 조절하였다.

음극은 전해질의 산화 환원 반응을 돕는 촉매 역할을 수행하며 전자 반계의 역할을 한다. 본 연구에서는 Pt paste를 사용하여 thermal decomposition 방법으로 FTO 유리기판위에 Pt를 부착시켜 사용하였다. 본 실험의 전해질로는 I⁻/I₃⁻ redox couple을 사용하였다.

제작된 셀의 효율은 solar simulator 및 I-V measurement 장비를 이용하여 셀 효율을 평가하였다. 먼저, AM 1.5 조건 (100mW cm⁻²)의 빛을 셀에 조사한 후, I-V curve를 측정하여 다음과 같은 식에 의해 셀의 효율을 측정하였다.

$$FF = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{OC} \cdot J_{SC}}$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{intensity}} \times 100 = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{intensity}} \times 100$$

여기서 V_{max}(V)와 J_{max}(mA/cm²)는 J-V curve에서 최대 출력에서의 voltage와 current density를 나타낸다. V_{OC}(V)와 J_{SC}(mA/cm²)는 open circuit voltage와 short circuit current density를 나타내며 P_{intensity}은 light intensity를 나타낸다.

2. 결과 및 토론

Fig. 1에 T/F 및 CT/F의 XRD pattern을 나타내었다. 두 샘플 모두 anatase 상을 가지는 TiO₂층을 가지고 있었으며 CT/F의 경우, Cr이나 oxidized Cr에 관련되는 peak는 나타나지 않았다. 한편 Fig. 2에 주어진 XPS 결과에 따르면, CT/F에는 Ti 및 O 뿐만 아니라 (Fig. 2b, c) Cr이 존재하고 있다는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 2d). 이러한 XRD, XPS 결과들은 Cr 이온이 TiO₂ 결정 격자 중 몇몇 Ti 자리를 차지하면서 존재하고 있다는 것을 의미한다. 이것은 실험에서 의도한 Cr 도핑 과정이 성공적으로 수행되었음을 나타낸다.

Cr 도핑량에 따른 샘플들의 전기적 특성을 Hall 실험을 통하여 알아보았다 (Table 1).

실험 결과 약 10 at.% Cr-TiO₂의 경우 p-type 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 TiO₂는 n-type의 반도체 물질인 것으로 알려져 있지만 몇몇 문헌에서는 Cr 도핑을 통하여 TiO₂가 p-type으로 전환될 수 있음을 보고하고 있다 [3].

T/F, CT/F, CT/T/F를 각각 photoanode로 적용하였을 때 CT/T/F가 나머지 두 경우보다 우수한 광전효율을 나타내었으며, 특히 T/F에 비하여 약 20% 정도 높은 효율을 보였다 (Fig. 3, T/F: 7.1%, CT/T/F: 8.5%). 이러한 광전효율 향상효과는 순수한 TiO₂ 및 Cr-TiO₂가 이루는 p-n homojunction에 기인하는 것으로 보여진다. 즉, Junction 내에서는 전자의 흐름이 대부분 한 방향으로 통제되고 이에 따라 재결합으로 소실되는 전자가 최소화되면서 효율 향상이 나타나

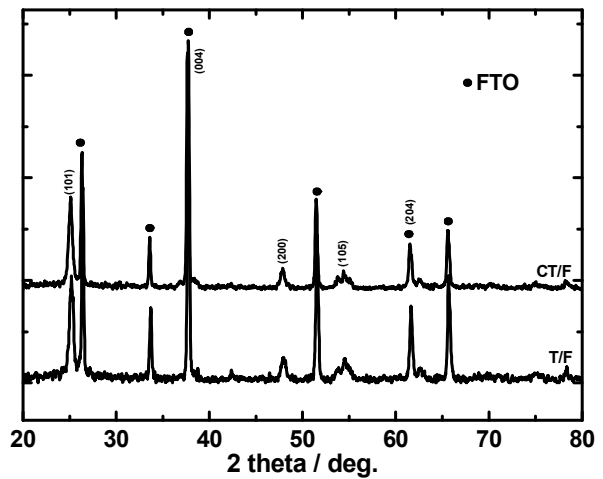


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of pure TiO₂ and Cr-TiO₂ both deposited on FTO substrates which are named as T/F and CT/F, respectively.

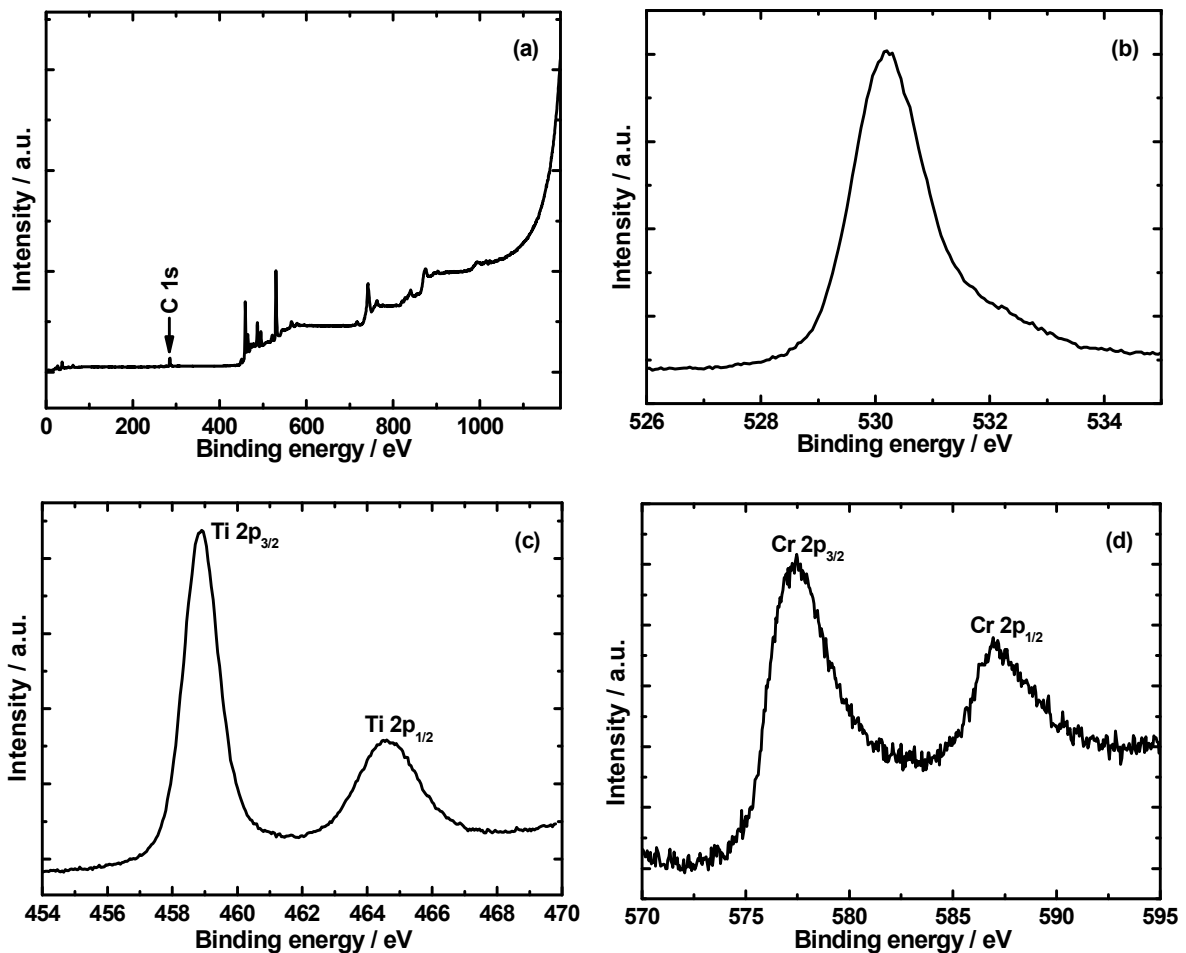


Fig. 2. XPS spectra of survey (a), O1s (b), Ti2p (c), and Cr2p (d) for Cr-TiO₂.

Table 1 Results of Hall measurement for CT/F at the different doping amount

Doping amount (at.% of Cr)	Carrier type	Carrier concentration (cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
0	n	8.11×10^{18}	25.24
0.5	n	9.51×10^{17}	12.35
1	n	4.52×10^{17}	9.34
10	p	3.78×10^{16}	3.97

는 것이다. 같은 논리로, 각 샘플이 동일한 박막 두께로 제조되었고 같은 염료를 사용하였음에도 양자효율이 달라지는 것은(Fig. 3L) photoanode에서 재결합으로 소실되는 전자의 양 차이에 기인하는 것으로 설명될 수 있다.

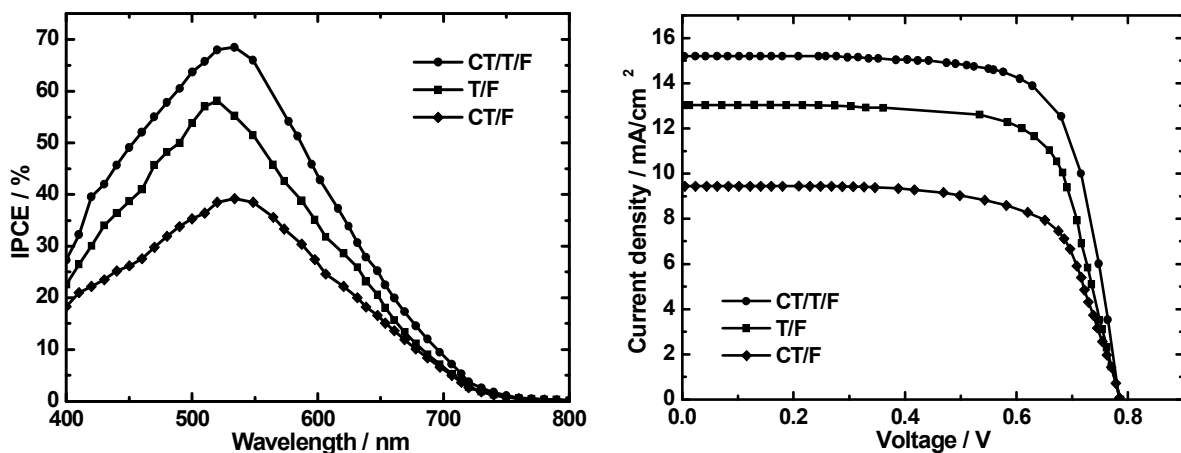


Fig. 3. Photocurrent action spectra (left) and photocurrent density-voltage curves (right) for the DSSCs with various photoanodes.

결론

본 연구에서는 Cr-TiO₂를 합성하고 순수한 TiO₂와 함께 DSSC에 적용함으로써 이중층 형태의 photoanode를 제조하였다. 이러한 이중층 구조의 photoanode를 가지는 DSSC는 순수한 TiO₂ 및 Cr-TiO₂만으로 제조된 DSSC에 비하여 높은 광전효율을 나타내었다. 이러한 전지의 향상된 특성은 순수한 TiO₂와 Cr-TiO₂가 일종의 junction을 이루어 전자의 재결합을 억제한 것에 기인하는 것으로 예상된다. Cr-TiO₂층과 TiO₂층을 적층시켰을 때 p-n junction이 형성되어 diode 특성을 나타내는지 확인하기 위한 추가 실험을 진행하고 있다.

참고문헌

1. M. Gratzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobio. A* **164**, 3-14 (2004)
2. 박남규, "염료감응태양전지", *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **15**, 265-277 (2004)
3. A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J. R. Morante, N. Yamazoe, "Cr-doped TiO₂ gas sensor for exhaust NO₂ monitoring", *Sensor. actuat. B* **93**, 509-518 (2003)