

ZnO 기반 염료감응태양전지 제조 및 sensitizer 흡착에 대한 최적화 연구

김 찬*, 도석주, 황기섭¹, 이세근, 이성준, 김호영
 대구경북과학기술연구원, ¹계명대학교
 (charming0207@dgist.ac.kr*)

Preparation of ZnO-based dye-sensitized solar cell and optimization study for sensitizer adsorption

Cham Kim*, Seok Joo Doh, Ki Sub Hwang¹, Se Geun Lee, Sung Jun Lee, Ho Young Kim
 Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST), ¹Keimyung University
 (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 충족하기 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 화학물이 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.

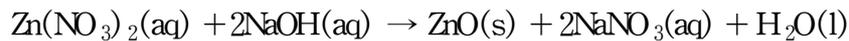
DSSC는 크게 양극(photoanode), 염료(sensitizer), 상대극(counter electrode), 그리고 전해질(electrolyte)로 이루어져 있다. DSSC의 완전한 상용화가 이루어지기 위해서는 양극 물질로 사용되는 결정성 금속산화물의 표면 및 형상 조절을 통한 전자 전달능력 향상, 더 높은 파장대의 빛에 감응하며 화학적으로 안정한 염료 개발, 전자 교환능력 및 안정성이 우수한 상대극 개발, 그리고 액체 전해질에 버금가는 이온 전달능력을 가진 고분자 전해질의 개발이 반드시 필요하다 [2].

DSSC의 양극 물질로는 높은 효율 구현과 화학적 안정성으로 인하여 TiO₂가 가장 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 TiO₂와 유사한 에너지갭 구조를 가지며 더 우수한 전자 전달 능력을 가지는 것으로 알려져 있는 ZnO를 제조하여 DSSC의 양극 물질로 사용하고자 하였다. 이를 위하여 ZnO 박막을 증착시키기 위한 ZnO paste 제조 조건 및 열처리 조건을 확립하고자 하였다. 또한, 낮은 pH에서 화학적으로 불안정한 ZnO에 산성을 띄는 염료를 흡착시키기 위한 최적화 과정에 대한 연구를 수행하였다.

본론

1. 실험

ZnO 입자는 아래 화학식과 같이 Zn 전구체인 zinc nitrate (Kanto, 99 %, $Zn(NO_3)_2$)를 1 M NaOH (Samjun, 1M buffer solution) 용액에 침전시켜 제조하였다.



한편, paste 제조를 위하여 binder로 사용될 ethylcellulose (TCI)를 에탄올에 약 2시간 동안 용해시킨 후, α -terpineol (TCI)을 주입하였다 (solution A). 약 7시간 동안의 aging 과정을 통하여 충분히 성장시킨 ZnO 입자를 solution A에 주입하고 약 12시간 동안의 교반 과정을 거쳤다 (solution B). Rotary evaporator를 사용하여 solution B에 존재하는 물과 에탄올을 모두 증발시키고 점도를 가지는 ZnO paste를 완성하였다. FTO (fluorine-doped tin oxide) glass 상에 제조된 ZnO paste를 doctor-blade 기법으로 증착시켰으며, glass 상과 ZnO 상의 점착성 및 ZnO 입자 사이의 connectivity를 향상시키기 위하여 500 °C에서 30분 동안의 소성 과정을 거쳤다. 증착된 ZnO 박막을 N719 (Ruthenium 535-bisTBA)에 시간별로 immersing시켜 염료를 흡착시켜 최종적으로 DSSC 양극을 완성하였다.

음극은 전해질의 산화 환원 반응을 돕는 촉매 역할을 수행하며 전자 받계의 P형 반도체 역할을 한다. 본 실험에서 음극은 Pt paste를 사용하여 thermal decomposition 방법으로 FTO 유리기판위에 Pt를 부착시켜 사용하였다. 본 실험의 전해질로는 I^-/I_3^- 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.

$$FF = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

$$\eta(\%) = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{f \text{ensity}}} \times 100 = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{f \text{ensity}}} \times 100$$

여기서 V_{max} (V)와 J_{max} (mA/cm^2)는 J-V curve에서 최대 출력에서의 voltage와 current density를 나타낸다. V_{oc} (V)와 J_{sc} (mA/cm^2)는 open circuit voltage와 short circuit current density를 나타내며 $P_{f \text{ensity}}$ 은 light intensity를 나타낸다.

2. 결과 및 토론

Fig. 1에서는 실험에서 제조된 ZnO 입자의 XRD, BET 비표면적 및 기공 크기 분포도를 나타내었다. DSSC에서 사용되는 양극 물질의 결정성은 물질의 전하 전달능력과 비례하므로 중요하다고 할 수 있다. TiO_2 기반의 DSSC에서 비정질 보다는 anatase 상을 가지는 TiO_2 를 양극 물질로 사용하는 것도 같은 맥락에서 이해할 수 있다. Fig. 1L에 주어진 diffraction pattern에 따르면, 실험에서 제조된 ZnO는 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), 그리고 (202) 방향으로 결정성을 가지는 hexagonal wurtzite임을 알 수 있었다. 한편, 양극 물질의 비표면적 및 기공 크기는 sensitizer의 흡착량을 결정하

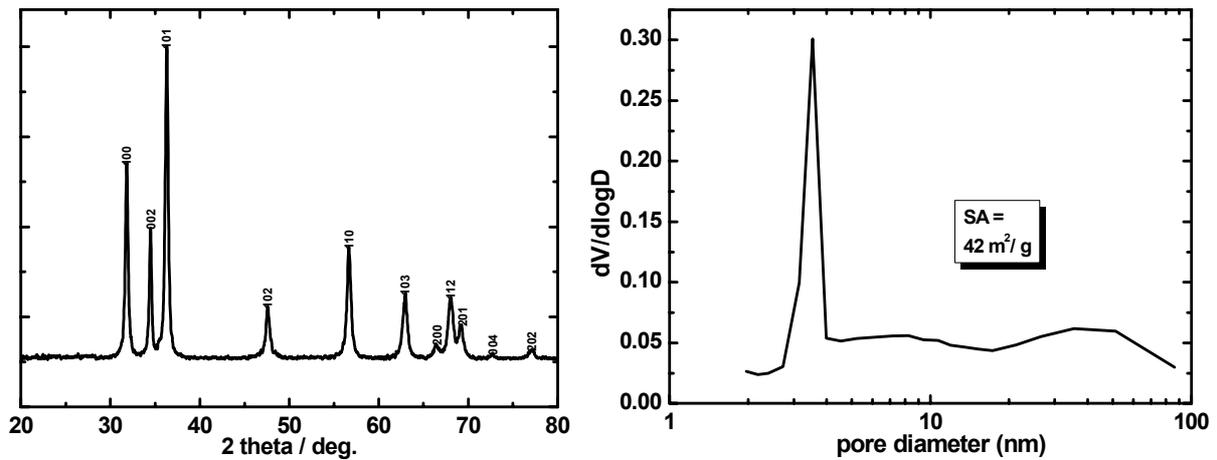


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the prepared ZnO (left: L) and its pore size distribution with BET specific surface area (right: R).

는 가장 중요한 인자라고 할 수 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 sensitizer인 N3나 N719의 입자 크기를 고려한다면 이상적인 양극 물질 기공은 중간 크기 세공이라고 할 수 있다. Fig. 1R에 따르면, 실험에서 제조된 ZnO는 평균 기공 크기는 약 9 nm로 중간 크기 세공임을 확인할 수 있었으며, 그에 따른 비표면적은 약 42 m²/g이었다. XRD와 BET 분석 결과에 따르면, 제조된 ZnO 입자는 DSSC의 양극 물질로 사용되는데 큰 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

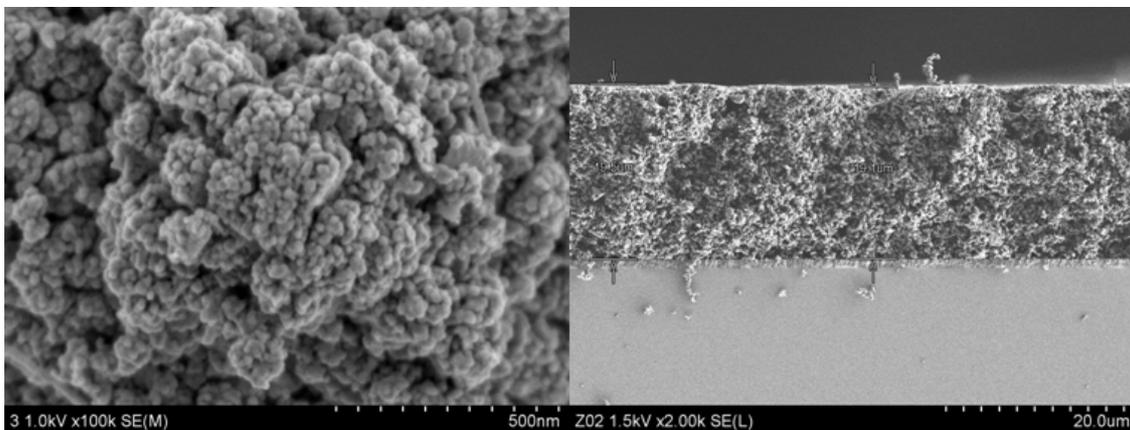


Fig. 2. Morphology of ZnO film (left: L) and cross-section of the film (right: R). Particle size and film thickness were approximately 30 nm and 20 μm, respectively.

Fig. 2에서는 ZnO paste를 사용하여 FTO에 ZnO를 증착시킨 후 입자 모양 및 단면의 이미지를 나타내었다. Fig 2L에 따르면 입자는 20-50 nm의 분포를 보이면서 성장했고, connectivity가 매우 우수함을 알 수 있었다. 이것은 전자의 이동경로가 충분히 확보될 수 있음을 의미한다. Fig 2R을 통해 박막의 단면을 확인한 결과, ZnO 입자가 역시 충분한 connectivity를 보였고 전자의 이동을 방해할만한 crack은 발견되지 않았다. 또한, 박막의 두께는 약 20 μm였음을 확인할 수 있었다. 그러므로 제조된 ZnO 입자가 DSSC로의 응용을 위한 박막으로 성공적으로 전환된 것이다.

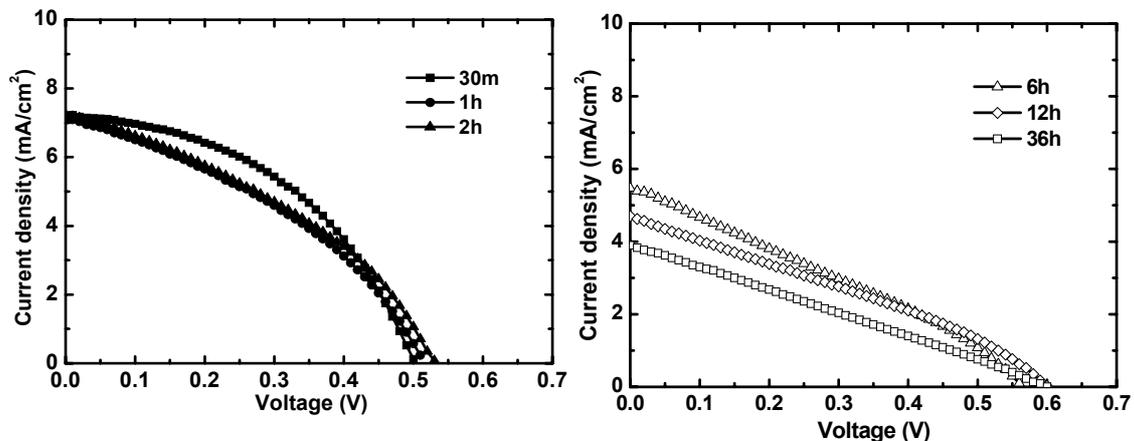


Fig. 3. Cell efficiencies depending on immersing time in sensitizer (N719). Short and long immersing time was exhibited left (L) and right (R), respectively.

Fig. 3에서는 제조된 ZnO 양극을 사용하여 cell을 제조한 후, 효율 측정 결과를 제시하였다. 사용된 염료(N719)는 carboxylic기를 가지므로 낮은 pH를 보인다. 반면, ZnO는 낮은 pH에서는 Zn^{2+} 이온이 용해되어 나오는 ZnO dissolution이 발생한다. Zn^{2+} 는 N719와 결합하여 박막 표면에 흡착되어 cell의 효율을 감소시키는 결과를 초래한다[3]. 따라서, N719의 흡착 시간을 단축시키면서 최대의 효율을 얻을 수 있는 적정점을 찾고자 하였다. N719 흡착 시간을 최단 30분에서 최장 36시간까지 변화시킨 결과 적정점은 30분이었으며 약 2.3%의 효율을 얻을 수 있었다. 한편, 6시간 이상 흡착시킬 경우 ZnO dissolution으로 인한 효율 감소가 심화되었으며, 이것은 Fig. 3R에 나타나 있는 바와 같이 current density 및 fill factor의 감소 때문이었다. Current density와 fill factor는 sensitizer에서 여기된 전자가 양극 물질을 거쳐 상대극으로 얼마나 잘 전달되느냐에 좌우되는 인자인 측면에서 볼 때, sensitizer 흡착 시간이 긴 경우 나타나는 효율 감소는 ZnO dissolution의 증가에 의한 여기 전자 및 전자 전달능력 감소와 밀접한 관련이 있다고 할 수 있다.

결론

본 연구에서는 ZnO 기반의 DSSC를 제조하고 sensitizer 흡착 시간 변화에 따른 적정점을 찾고자 하였으며 그에 따라 확보한 최대 효율은 2.3%였다. 또한 흡착 시간 증가에 따라 나타나는 효율 감소는 ZnO dissolution으로 인한 여기 전자 및 전자 전달능력 감소에 기인한 것으로 보여진다.

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. K. Keis, E. Magnusson, H. Lindstrom, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells", J. Photochem. Photobio. A **164**, 3-14 (2004)