

다양한 형광체가 첨가된 TiO₂ 페이스트로 제조된 광전극이 염료감응형 태양전지의 효율에 미치는 영향

황경준¹, 정성훈¹, 정형곤², 김선일¹, 이재욱^{1,*}
¹조선대학교 생명화학공학과, ²이노필터(주)
 (jwlee@chosun.ac.kr*)

Influence of Various Phosphor Additives in Nanocrystalline TiO₂ thin film of Ru(II) Dye Sensitized Solar Cell

Kyung-Jun Hwang¹, Sung-Hoon Jung¹, Hyung-Gon Jeong², Sun-Il Kim¹, Jae-Wook Lee^{1,*}
¹Department of Chemical and Biochemical Engineering, Chosun University
²INNO FILTER Co., Ltd.
 (jwlee@chosun.ac.kr*)

서론

염료감응형 태양전지 (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)는 나노 다공질 TiO₂ 전극 막, 광감응형 염료, 전해질, 상대전극으로 구성되어진 전기화학적 원리를 응용한 신형 태양전지로서 이 전지는 전기화학적인 원리에 의해 발전을 일으키는 화학적 습식 태양전지이다. [1,2] 이 전지에서 사용된 TiO₂ 전극 막은 태양광의 흡수량을 증가시키기 위해 가능한 많은 양의 sensitizer을 표면에 흡착시켜야 하고, 이를 위해 높은 비표면적을 지닌 나노 다공질형상으로 제조되어야 한다. [3] 또한 TiO₂ 입자간의 연결이 잘 이루어져야 발생된 광전자를 효율적으로 이동할 수 있다. 그러기 위해서는 다양한 금속 산화물 (SnO₂, ZnO)를 이용하여 염료에서 여기된 광전자가 TiO₂ 반도체 산화물로 이동시 넓은 에너지 띠 간격 (Energy Band Gap)을 줄여 전해질로 재결합되는 현상을 방지하는 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구에서는 TiO₂ 페이스트 (Paste) 에 염료 (N719 dye)에서의 주 흡수 파장인 530 nm 보다 넓은 파장을 가지고 있는 Yellow 계열 형광체인 Y₃Al₅O₁₂:Ce (YAG:Ce³⁺)과 Green 계열 형광체인 LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ 과 (Ca·Sr)Al₂O₄:Eu²⁺ 등을 첨가하여 태양 가시광의 파장 흡수 범위를 넓혀 염료감응형 태양전지의 효율 향상이 이루어지게 하였다. 또한, 2 가지 종류의 입자 크기 (마이크로, 나노 형광물질) 분포를 가지는 YAG:Ce³⁺ 형광물질을 첨가하여 형광 효과와 동시에 빛의 산란 효과가 염료 감응형 태양전지의 효율에 미치는 영향을 연구하였다. [4] 염료감응형 태양전지의 TiO₂ 광전극 제조시 최적화된 양의 형광체를 첨가시 효율이 본 연구에서 사용된 합성된 TiO₂를 이용한 아나타제 결정상 (Anatase) 으로 이루어진 광전극에 비하여 10% 정도의 효율 향상이 발생되어졌다.

실험 및 분석

TiO₂ 광전극막 coating을 위해 실험에 사용한 TiO₂ 나노 분말은 직접 졸-겔 법으로 합성을 하여 나온 TiO₂-졸을 이용하여 광전극 코팅용 페이스트를 제조 하였다. 이렇게 제작된 TiO₂의 입자 크기는 평균 15 ~ 20 nm를 가졌고 높은 아나타제 결정과 비표면적을 가졌다. 이러한 TiO₂에 계면활성제인 아세틸 아세톤과 증점제로 hydropropylcellulose를 사용하여 높은 점도를 가진 페이스트를 제조할 수 있었다. 이러한 Paste에 마이크로 입자 YAG:Ce³⁺ 형광체 (i.e., Y1)와 Green 계열 LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ 형광체 (i.e., G3) 및 나노 입자 YAG:Ce³⁺ 형광체(i.e., Y2)를 중량비로 0.5~5 % 범위 내에서 첨가하였다. 이렇게 혼합된 paste를 불

밀을 이용하여 일정시간 혼합 후 Acetone과 ethanol을 이용하여 세척된 fluorine-Doped Tin Dioxide (FTO, Asahi Glass, $13 \Omega/\text{cm}^2$) 기판위에 제조된 paste를 떨어뜨린 후 squeeze coating 을 하였다. 이렇게 제조된 광전극 막의 두께는 약 $5 \sim 7 \mu\text{m}$ 이고 광전극의 유효면적은 0.25 cm^2 로 제작하였다. 이렇게 제조된 광전극은 분당 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 승온하여 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 열처리 하였다. 열처리 후 광전극은 FE-SEM (HITACHI S-4700)을 이용하여 코팅 박막의 미세 구조를 관찰 하고 XRD 회절분석을 통하여 광전극의 구성 성분의 결정성을 확인하였다. 이렇게 형광체가 첨가된 TiO_2 광전극에 에탄올을 용매로한 5 mM 로 제조된 Ru계 (Ruthenium 535-bis TBA, Solaronix) 염료에 24시간 침지 시켜 염료가 흡착된 TiO_2 광전극을 준비하였다. 상대 전극은 FTO 기판 위에 Pt-sol (Pt catalyst / SP, Solaronix)를 이용하여 광전극과 동일하게 열처리 하여 제작 한 후 사용하였다. 이렇게 제조된 두 전극은 hot-melt Sealing (SX1170-60, Solaronix)을 이용하여 샌드위치 형으로 조합하고 완전히 접착 후 두 기판 사이에 요오드 이온을 함유하는 전해질을 넣은 후 주입 부위를 amosil 4 로 막아 전해액이 누수 되지 않게 단위 셀 염료감응형 태양전지를 만들었다. 이 셀을 solar simulation system (AM1.5, 1000 W Xenon lamp, Thermo-orient)을 이용하여 에너지 변환 효율을 조사하였다. 또한 양자 수율 자동 측정 장치 (Incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE)를 이용하여 염료의 흡수 파장별 전류 밀도를 조사하였다.

결과

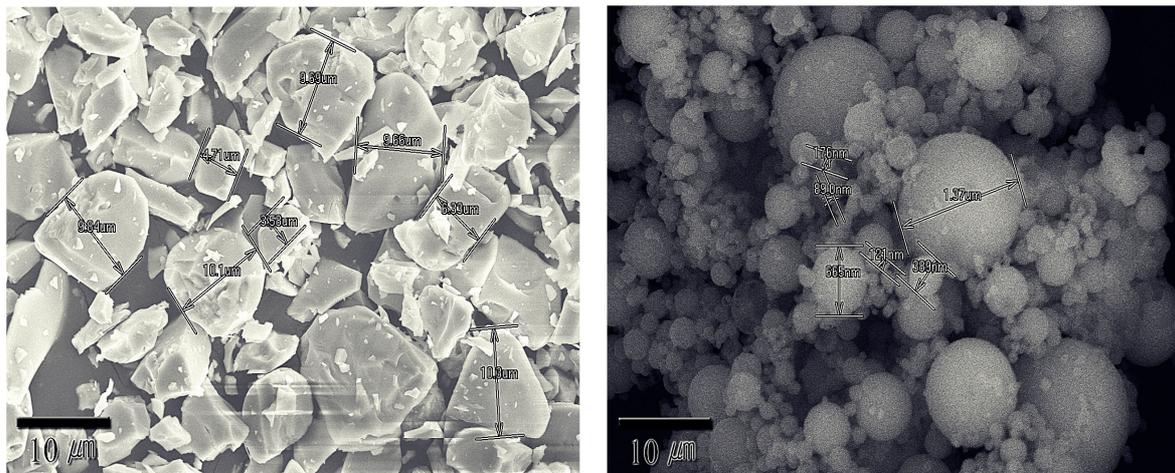


그림 1. (좌) Y1 마이크로 형광물질과 (우) Y2 나노 형광물질의 FE-SEM 사진

그림 1은 TiO_2 광전극 페이스트 내에 첨가 되어진 2 종류의 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 FE-SEM 사진이다. Y1 형광체의 경우 입자 크기가 평균 $8 \mu\text{m}$ 이고, 고상법으로 합성되어져 불규칙적인 형상을 하고 G3 형광체의 경우 입자 크기가 평균 $4.3 \mu\text{m}$ 이다.(본문 결과 생략) 이에 반해 Y2 형광체의 경우 입자 크기가 평균 400 nm 이고 입자 크기 분포가 불규칙한 졸-겔 법으로 합성되어진 구형의 형태를 가지고 있다. Yellow 계열 형광체의 경우 여기파장 (λ_{ex})은 460 nm 이고 발광파장은 (λ_{em})은 565 nm 로, TiO_2 광전극에 흡착하여 가시광선을 흡수해 광전자를 여기시키는 염료의 주 흡수파장인 560 nm 파장 주위의 흡수 파장 범위를 첨가된 형광체가 형광 효과를 발생시켜 흡수 파장 범위를 넓혀준다. 이에 반해 Green 계열 형광체의 경우 여기파장 (λ_{ex})은 254 nm 이고 발광 파장은 (λ_{em})은 543 nm 으로 태양광 중 자외선을 받아 여기 하여 발광한다. 표 1은 본 연구에서 사용 되어진 형

광체의 PL (photoluminescence spectroscopy) 결과와 입도 분석을 하여 나온 평균입자 크기를 정리하여 나타낸 표이다.

표 1. 본 연구에 사용된 형광체의 물성

No	Composition	$\lambda_{ex}(nm)$	$\lambda_{em}(nm)$	Size
Y1	μ -YAG:Ce ³⁺	460	565	≈8.0 μm
Y2	n-YAG:Ce ³⁺	460	565	≈400 nm
G3	LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺	460	565	≈4.3 μm

그림 2는 본 연구에 사용되어진 Yellow 계열 형광체를 0.5~5 % 까지 TiO₂ 광전극용 페이스트에 첨가하여 염료감응형 태양전지 단위 셀을 제작하여 solar simulation system를 이용하여 측정한 전류-전압 곡선 그래프이다. Y1의 경우 불규칙한 형광체의 입자로 광전극 코팅시 소성 후 크랙이 발생하고 박막이 불투명해지는 점과 페이스트의 제작 시 밀도가 큰 형광체가 침전하는 등의 문제점을 가지고 있었다. 또한 가장 높은 효율을 보인 0.5 % 첨가 시 아나타제 상의 합성 TiO₂로 만 제작된 광전극의 효율 7.5 %에 비해 큰 효율 향상은 이루어 지지 않았다. 이에 반해 나노 형광체이고 구형 입자인 Y2의 경우 페이스트 내에서 분산도 또한 크고 코팅 시 소성 후에도 박막의 투명성을 유지하고 있었다. 이 경우 0.5 % 첨가시 형광체를 첨가하지 않은 경우 보다 10 % 정도 향상된 8.3 %의 효율을 보였다. 동일한 조건 하에서 G3 형광체의 경우 0.5 % 첨가시 페이스트와 소성 후 박막의 형상의 큰 문제점은 발생하지 않고 형광체를 첨가하지 않은 경우와 유사한 효율을 보였다. 이는 G3 형광체의 경우 발광은 여기 광이 254 nm에서 이루어지기 때문에 염료감응형 태양전지에서 사용되어진 전도성 기판 유리의 경우 자외선 영역에서 태양광 투과율이 거의 없는 관계로 형광 효과가 이루어지지 않았다고 사료되어 진다.

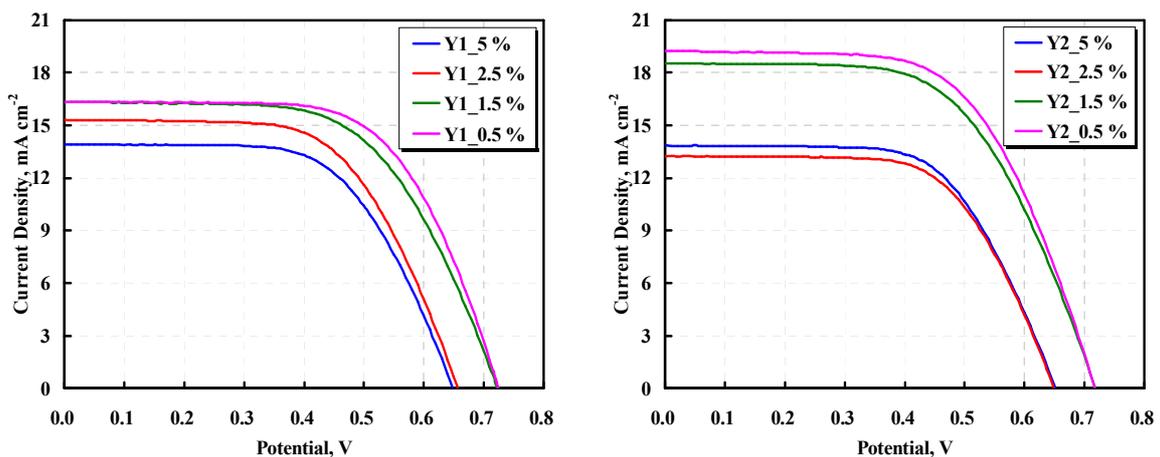


그림 2. (좌) Y1 첨가에 따른 광전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 전류-전압 곡선
(우) Y2 첨가에 따른 광전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 전류-전압 곡선

최고의 효율을 보인 Y2 0.5 % 형광체가 첨가된 경우 양자 수율 자동측정 장치를 통하여 기존 TiO₂로만 이루어진 염료 감응형 태양전지와 비교하여 측정하여 보았다.(본문 결과 생략) 그 결과 YAG:Ce³⁺ 형광체의 경우 560 nm 파장 영역에서 높은 전류 밀도를 보

였다. 이 결과 YAG:Ce³⁺의 경우 광전극의 구조 특성을 방해하지 않는 범위에서 첨가된 형광체의 경우 형광 효과 및 TiO₂ 보다 큰 입자로 이루어져 태양광의 산란 효과로 염료 감응형 태양전지에서 효율을 향상시켰다고 생각이 되어 진다. 표 2에 본 연구에서 최적의 형광체 투여량인 0.5 % 첨가 시 각각의 형광체 종류에 따른 염료감응형 태양전지의 효율을 정리하였다.

표 2. 본 연구에 사용된 형광체 최적 첨가량에 따른 염료감응형 태양전지의 효율

Sample	I_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	η_{eff} [%]
Y1	16.34	0.73	0.63	7.51
Y2	19.26	0.72	0.60	8.31
G3	16.70	0.72	0.61	7.30
TiO ₂ only	17.53	0.72	0.60	7.51

결론

본 연구에서 YAG:Ce³⁺ 계열로 합성되어진 규칙적인 형상을 가진 나노 형광체의 경우 페이스트내 첨가시 높은 분산성을 광전극의 제조시 투명성에 영향을 미치지 않고 박막 표면에 크랙이 발생하지 않는 등의 장점을 보였으며 광전극의 형상을 유지하는 범위에서 최적의 형광체의 첨가로 제작되어진 광전극에서의 형광 효과 및 빛의 산란 효과는 염료 감응형 태양전지에서 염료의 흡수 과장 영역을 넓혀주고 광전극에서 태양광의 효율적인 전달은 10 % 정도의 효율 상승을 가져왔다.

감사의 글

이 논문 또는 저서는 2008년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2008-H00023)

참고문헌

1. T. Hoshikawa, T. Ikebe, M. Yamada, R. Kikuchi, K. Eguchi, *J. Photochem. Photobiol. A* 184, 78 (2006).
2. J. Xia, F. Li, C. Huang, J. Zhai, L. Jiang, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 944 (2006).
3. S. S. Kim, H. I. Lee and J. M. Kim, *Chemistry Letters*, 37(2), 140 (2008).
4. H. J. Koo, J. h. Park, B. J. Yoo. K. C. Yoo, K. K. Kim, N. G. Park, *Inorganica Chimica Acta* 361, 677 (2008).