

논문 17-9-16

스핀코팅법에 의해 제조되어진 나노다공질 TiO₂ 전극막을 이용한 염료감응형 태양전지

Dye-sensitized Solar Cells with Mesoporous TiO₂ Film Manufactured by Spin Coating Methode

구보근^{1,a}, 이동윤¹, 이원재¹, 김현주¹, 송재성¹
(Bo-Kun Koo^{1,a}, Dong-Yoon Lee¹, Won-Jae Lee¹, Hyun-Ju Kim¹, and Jae-Sung Song¹)

Abstract

Dye-sensitized solar cell (DSSC) is a new class of solar cell, which consists of nanoporous TiO₂ electrode, dye-sensitizer, electrolyte, and counter electrode. Such cell is operated in sunlight via the principle of photosynthetic electrochemistry. In order to obtain the good dispersion of nano size TiO₂ particles in slurry, the pH of solvent, the sort and quantity of solvent additive and the quantity of surfactant were adjusted. As results, the lower the pH of solvent was the lower the viscosity of the slurry became. The addition of ethylene glycol and propylene glycol to dilute HNO₃ brought about the lowering of viscosity and the enhancement of stability in slurry. The addition of surfactant lowered the viscosity of slurry. It was possible to obtain the homogeneous and uniformly dispersed mesoporous TiO₂ film using the dilute HNO₃ solvent of pH 2 with the addition of ethylene glycol and neutral surfactant. DSSC was assembled with TiO₂ electrode and Pt electrode, and its photoelectric property was measured using the monochromatic wavelength in the range of 350~700 nm.

Key Words : TiO₂, Spin coating method, Dye-sensitized solar cell, Efficiency

1. 서론

염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell, DSSC)는 나노 다공질 TiO₂ 전극막, 광감응형 염료, 전해질, 상대전극으로 구성되어진 전기화학적 원리를 응용한 신형태양전지이다. 이 전지는 기존의 p-n 접합 태양전지들이 빛의 흡수에 의해 형성된 전자-정공 쌍의 분리에 의해 발전을 일으키는 것과 달리, 전기화학적 원리에 의해 발전을 일으키는 화학적 습식 태양전지이다. 태양광이 전지에 조사되면, 우선 n-type 산화물반도체인 다공질

TiO₂ 전극막에 흡착되어 있는 광감응형 염료가 빛을 흡수하여 여기된 전자를 방출한다. 이 여기전자들은 TiO₂의 전도대로 이동되어 TiO₂와 접합하고 있는 투명전극을 통해 외부회로로 전달된다. 그리고 염료에서 전자가 빠져나간 전자공공은 전해질 속의 요오드 이온에 의해 채워지며, 요오드 이온은 상대전극 표면에서의 redox 반응에 의해 전자를 획득한다[1,2]. 이때 TiO₂ 전극막은 태양광의 흡수량을 증가시키기 위해 가능한 많은 양의 sensitizer (ruthenium 착물)를 표면에 흡착시켜야 하고, 이를 위해 높은 비표면적을 지닌 나노다공질 형상으로 제조되어야 한다. TiO₂전극의 제조방법에는 spin coating법, screen printing법, doctor blade법, 및 CVD(chemical vapor deposition)법 등이 있다. Spin coating법에는 수계 slurry 또는 colloid 상태의 TiO₂ slurry가 주로 사용되고, screen printing

1. 한국전기연구원 전자기소재연구그룹

(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : bps9@keri.re.kr

접수일자 : 2004. 7. 2

1차 심사 : 2004. 7. 22

심사완료 : 2004. 8. 9

법에는 수계 및 유기계의 비교적 점도가 높은 paste 상태의 것이 사용된다.

균일한 두께의 나노다공성 전극막을 제조하기 위해서는, 분말 입자들 사이에 응집이 없이 뛰어난 분산특성을 지니는 slurry 제조가 필요하다. slurry의 분산특성을 높이기 위하여, 질산 등의 산 용액을 첨가하여 용매의 pH를 조절하거나, 계면활성제를 첨가하여 분말의 표면상태를 변경시키는 등의 연구가 행하여져 왔다. 그러나 스펀코팅 시에 요구되는 보다 높은 분산 특성을 위해서는 추가적인 첨가제가 필요하나, 아직 이에 대한 체계적인 연구 결과가 보고 되지 않고 있다.

이에 따라 본 연구에서는 글리콜(glycol)계의 보조첨가제에 대한 연구를 중심으로, 용매의 종류, 분산제의 종류, 용매의 pH, 계면활성제의 양 등의 제조 조건에 따른 점도변화를 조사하여 최적의 spin coating 용 slurry조건을 결정하고자 하였다.

본 연구를 통해 결정된 최적의 슬러리를 이용하여 제조된 TiO₂ 전극을 적용한 염료감응형 태양전지의 특성은 파장에 따른 태양전지의 I-V 특성 측정에 의해 평가되었다.

2. 실험

2.1 실험 방법

본 실험에서의 TiO₂ 전극막의 제조공정은 그림 1에 나타낸 것과 같다.

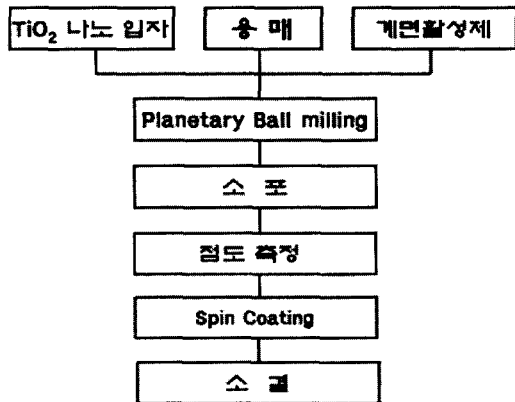


그림 1. Slurry 제조 공정도.

Fig. 1. The schematic diagram of experimental processes used in this work.

실험에 사용한 TiO₂ 나노분말은 Degussa AG사의 P25로서, rutile상과 anatase 상이 3:7로 혼합된 구형의 분말이다. 나노분말을 묽은 질산 수용액을 기본 용매로 하는 혼합용매와 함께 고에너지 planetary ball mill에서 ZrO₂ ball을 이용하여 slurry화하였다. 이때 실험에 사용된 TiO₂의 농도 조건과 혼합용매의 성분조건은 표1과 같다. slurry 점도측정은 Brookfield사의 LVDV-II+ viscometer로 행하여 졌다.

표 1. Slurry 제조 조건.

Table 1. The experimental conditions of slurry manufacturing.

TiO ₂ 농도	첨가제의 종류	pH	계면활성제 (triton X-100)의 량
300~500 g/l	묽은 질산	2~4	0.17~5.0/l
	ethylene glycol (HOC ₂ H ₄ OH)		
	propylene glycol (C ₃ H ₈ O ₂)		
	butylene glycol (C ₄ H ₁₀ O ₂)		

세척된 SnO₂:F 기판 위에 제조된 slurry를 떨어뜨린 후 1500rpm의 속도로 20초 동안 스펀코팅 하였고, 건조기를 이용해 충분히 건조시킨 후 필요에 따라 반복 코팅하였다. 1회 코팅으로 얻어지는 TiO₂ 막의 평균 두께는 2.5 μm 정도이다[3,4].

소결은 분당 5 °C 승온, 450 °C에서 30분 열처리하였다. 소결 후 전극막은 field emission scanning electron microscope (FE-SEM)을 이용하여 미세 조직을 관찰하였다.

이렇게 제조 되어진 나노다공성 TiO₂ 전극막을 에탄올에 용해되어 있는 Ru계(N3) 광감응형 염료에 24시간 침지시켜 염료를 흡착시켰다.

백금 나노입자 상대전극은 SnO₂:F 위에 전기도금법으로 제조하였다. 전기도금 조건은 0.002mol H₂PtCl₆ 수용액을 만들고 3 cm × 3 cm 백금판과 SnO₂:F 기판을 각각 양극 및 음극으로 하고 여기에 10mA의 전류를 3초간 흘려 SnO₂:F 기판위에 Pt막을 형성시켰다. 이렇게 제조되어진 두개의 기판을 샌드위치 형으로 조합하고, 두 기판 사이에 요오드 이온을 함유하는 전해질을 넣은 후 Solaronix

SA(Amosil 4)접착제로 밀봉하여 단위 셀 염료감응형 태양전지를 만들었다.

그림2는 본 실험에서 제조되어진 DSSC의 구조이다.

그림 2. 염료감응형 태양전지의 구조.
Fig. 2. Structure of dye sensitized solar cell.

3. 결과 및 고찰

TiO₂ 나노 slurry의 제조에 있어서 핵심은 용매 중에 나노입자의 분산도를 높여 입자간의 응집을 억제하여 균일하고, 미세한 다공질 막을 형성시키는 것이다. 본 연구에서 분산도를 파악하는 측정방법으로 사용한 것은 slurry의 조성에 점도의 변화이다. TiO₂ slurry의 경우 점도가 낮을수록 분산이 유리한 경향을 가지고 있다.

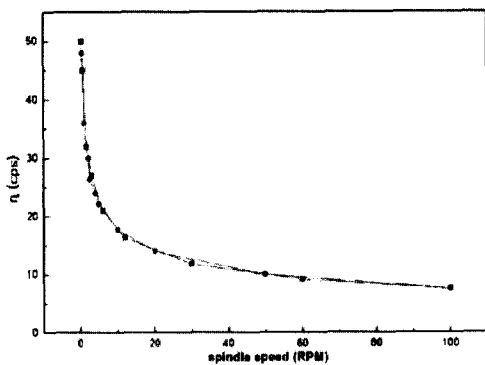


그림 3. Spindle speed 변화에 따른 점성특성.
Fig. 3. The variation of the viscosity with the spindle speed.

그림 3은 본 연구에서 제조된 TiO₂ slurry의 점도를 측정된 전형적인 점도그래프로써 본 실험에

서 제조된 slurry가 전형적인 pseudoplastic한 점도 특성을 보여주고 있음을 나타내고 있다. 그림3에서 점도측정 스펀들의 낮은 속도구간에서 급격한 점도의 하락을 가져오고, 점도측정 스펀들의 속도가 증가함에 따라 일정한 값으로 수렴해 감을 볼 수 있다. 이러한 것으로부터 TiO₂ slurry는 정지상태에서는 높은 점도를 가짐으로써 분산상태를 장시간 유지할 수 있으며, spin 코팅 작업 시 고속유동상태에서는 점도가 급격히 떨어져 낮은 점도를 지니므로 균일한 코팅막을 형성하는 특성을 지니고 있음을 알 수 있다[5].

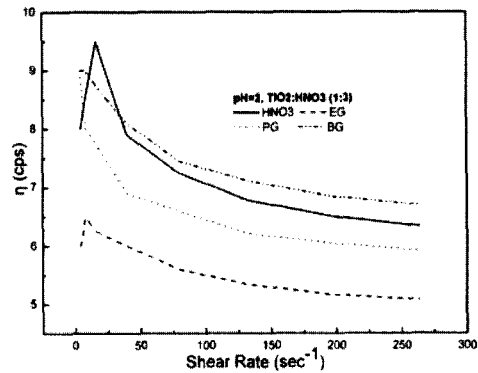


그림 4. 여러 가지 첨가제에 대한 TiO₂ slurry의 shear rate에 따른 점도의 변화.
Fig. 4. The variation of the viscosity with shear rate on TiO₂ slurry having various additives.

그림 4는 첨가제의 종류에 따른 slurry의 점도의 변화를 보여주는 그림으로 ethylene glycol의 첨가시 점도가 가장 낮고, propylene glycol의 첨가할 경우에도 질산만 첨가하였을 때에 비해 낮은 점도 특성을 보여주고 있다. 그러나 보다 분자량이 큰 butylene glycol의 첨가 시에는 첨가하지 않은 경우 보다 더 점도가 높게 나타나고 있다. 이로부터 TiO₂ slurry의 분산특성을 향상시키는 첨가제로는 ethylene glycol과 propylene glycol이 적합함을 알 수 있다.

Slurry의 pH는 낮을 수 록 분산이 높게 나타나는 것을 확인하였다. 그러나 pH가 너무 낮을 경우 기관의 도전성 투명산화물을 부식시키므로 본 연구에서는 pH=2가 적당한 값으로 결정하였다. 계면활성제인 triton X-100은 첨가량이 증가할 수 록

분산도가 좋아지는 경향을 지니고 있다. 그러나 과도한 사용은 혼합 과정에서 잘 붕괴되지 않는 많은 기포를 만들어 소포 시간이 길어지고, spin coating시 기포를 형성하게 된다. 이에 따라 상황에 따라 적정량의 첨가가 요구된다. 이상의 조건들을 고려하여, 본 연구에서 결정한 스펀코팅용 TiO₂ 나노 slurry의 최적 제조 조건은 TiO₂ slurry 용매에 ethylene glycol을 pH 2의 질산용액에 1:10의 비율로 첨가하고 중성의 계면활성제인 triton X-100을 0.2 g 가량 첨가한 용매를 사용하는 것이었다.

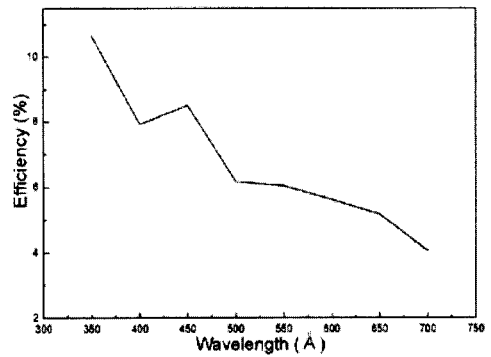


그림 6. TiO₂ 나노다공질 막을 이용하여 제조된 태양전지에 대한 파장별 효율 특성.

Fig. 6. The variation of efficiency with wavelength of DSSC using TiO₂ nanoporous film manufactured by the spin coating method.

그림 6은 그림 1의 최적 공정에 따라 제조된 TiO₂ 전극을 이용하여 제조된 염료감응형 태양의 파장에 따른 효율의 변화를 보여주고 있다. 파장이 커짐에 따라 효율은 감소하는 경향이 있고, 염료의 광흡수대인 500 nm의 파장에서 효율이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 350 nm 부근의 효율의 증가는 TiO₂의 자외선 흡수에 기인한 것으로 효율은 높지만 실제적으로 태양광에서 차지하는 비율이 낮아서 태양전지의 효율에 기여하는 바는 크지 않다.

4. 결론

TiO₂ 나노입자와 묽은 질산에 glycol계 용매와 계면활성제를 첨가한 slurry를 제조하고, 점성 측정을 통하여 스펀코팅을 위한 최적의 slurry 제조 조건을 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiO₂ 나노입자 slurry는 전단속도의 증가에 따라 점도가 감소하는 전형적인 pseudoplastic한 특성을 지니고 있다.
2. slurry의 분산도는 pH가 낮을수록 낮은 점도를 나타내어 분산에 유리함을 알 수 있었다.
3. slurry에 ethylene glycol과 propylene glycol을 첨가한 경우, 우수한 분산상태를 의미하는 낮고 안정된 점도를 나타내었으며, 이를 이용하여 스펀코팅법에 의해 막을 형성 시 우수한 나노다공

그림 5. TiO₂ 나노다공질 막의 미세조직 관찰. (a) 표면, (b) 단면.

Fig. 5. The microstructure of TiO₂ nanoporous film; (a) top view, (b) cross section view.

그림5는 이렇게 결정되어진 최적 slurry를 이용하여 스펀코팅에 의해 제조한 TiO₂ 나노다공질 막을 FE-SEM을 이용하여 촬영한 미세조직 사진으로 나노사이즈의 균질한 다공질막이 잘 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

질 막을 얻을 수 있었다.

4. 계면활성제를 slurry에 첨가 시 다량 첨가할수록 우수한 분산상태를 얻을 수 있었으나, 거품의 발생 때문에 적정량을 사용하는 것이 공정에 유리하였다.

참고 문헌

- [1] M. Grätzel, "Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells", Prog. Photovolt. Res. Appl, Vol. 8, p. 171, 2000.
- [2] J. Wienke, J.M. Kroon, P.M. Sommeling, R. Kinderman, R. Kinderman, M. Spath, J.A.M. van Roosmalen, and W. C. Sinke, "Effcet of TiO₂-electrode properties on the efficiency of nanocrystalline dye-sensitized solar cells (nc-DSC)", 14th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, 6, 1997.
- [3] Brian A. Gregg, "Bilayer molecular solar cells on spin-coated TiO₂ substrates", Chemical Physics Letters, Vol. 258, p. 376, 1996.
- [4] N. G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells", J. Phys. Chem, B, Vol. 104, p. 8989, 2000.
- [5] 강소천 , "레올로지 入門", 機電研究士, p. 263, 1992.