

염료감응형 태양전지 응용을 위한 TiO₂나노입자의 레이저 소결에 대한 연구

Laser induced sintering of TiO₂ nanoparticles for flexible DSSC

연세대학교 금속공학과 하정민, 이명규
한국기계연구원 정보장비연구센터 이제훈, 신동식
(주) EO 테크닉스 김병철

I. 서 론

미래의 에너지 문제와 환경문제를 극복할 수 있는 재생가능한 에너지원으로써 태양에너지는 오래전부터 주목을 받아왔으며 그 중 염료감응형 태양전지(DSSC : Dye Sensitized Solar Cell)은 현재 10.4%의 광전효율을 가지고 있으며 수십년에 달하는 긴 수명에 향후 가능한 실용도달효율이 20%에 달하고, 또한 셀의 제작이 간단한 Printing 방법이라 제조가 용이한 편이며 무엇보다 전지의 발전단가를 실리콘 태양전지의 20% 수준까지 낮출 수 있고, 건물 유리창에 붙이는 필름 형태와 같은 다양한 응용가능성을 가지고 있어 세계적으로 많은 연구자들과 기업들의 집중적인 연구가 행해지고 있다.[1,2]

염료감응형 태양전지의 기본구조는 샌드위치 구조와 같이 투명유리위에 코팅된 전극에 접착된 나노입자로 구성된 다공질 반도체(TiO₂)와 그 위에 단분자층으로 코팅된 염료고분자, 그리고 두 전극사이에 있는 50~100 μ m 두께의 공간을 채우고 있는 산화환원용 전해질 용액이 들어있는 형태를 지니고 있다. 이중 가장 중요한 것이 염료의 흡착 표면적을 늘려주는 나노입자로 구성된 다공성 박막이며 현재 가장 좋은 효율을 보이는 것은 TiO₂로 알려져 있다. 박막을 형성하기 위해서는 일반적으로 약 450 $^{\circ}$ C 에서의 소결과정을 거쳐야 하는데 이는 차후 Polymer 기판을 이용한 Flexible Cell의 제작시 장애요인으로 작용하게 된다. 따라서 저온에서 소결층을 형성하는 기술이 필요하게 되며, 이를 위해 최근 각종 연구결과가 발표되고 있지만 아직 만족할 만한 효율을 얻고 있지는 못한 상황이다. 소결온도를 150 $^{\circ}$ C 이하로 하게 될 경우 TiO₂ Paste에 첨가된 Binder 유기물의 완전한 제거가 어렵고, 무엇보다 나노 입자간의 결합력이 떨어져서 광전 효율이 크게 떨어지게 된다고 보고되었다.[3]

하지만 본 실험에서 시도하고자 하는 레이저를 이용한 저온소결 공정은 아직 세계적으로도 보고된 바가 없고, 다만 TiO₂의 흡수대가 UV영역이므로 고압 수은 UV램프를 이용하여 저온소결을 시도[4]한 적은 있었으나 광전효율이 낮아 크게 주목을 끌진 못하였다. 그러나 이 경우에도 UV Lamp를 조사하지 않은 경우보다는 효율이 높게 나왔기 때문에 보다 출력이 높은 Laser를 이용할 경우 필요한 국부적인 소결이 가능할 것으로 예상하고 실험을 진행하였다.

II. 실험방법

(1) Laser

사용된 레이저는 파장별로 3가지를 사용하였으며 각각의 조건은 아래와 같다.

KrF Eximer laser (파장 : 248nm, 펄스당 에너지 : 8mJ, 반복속도 : 200Hz, 마스크투영법)

IR Nd-Yag Laser (파장 : 1064nm, 파워 : 1.33~2.354W, 반복속도 : 20kHz)에서 실시하였다. 아래 <Fig 1>에 레이저의 Set-up을 도시하였다.

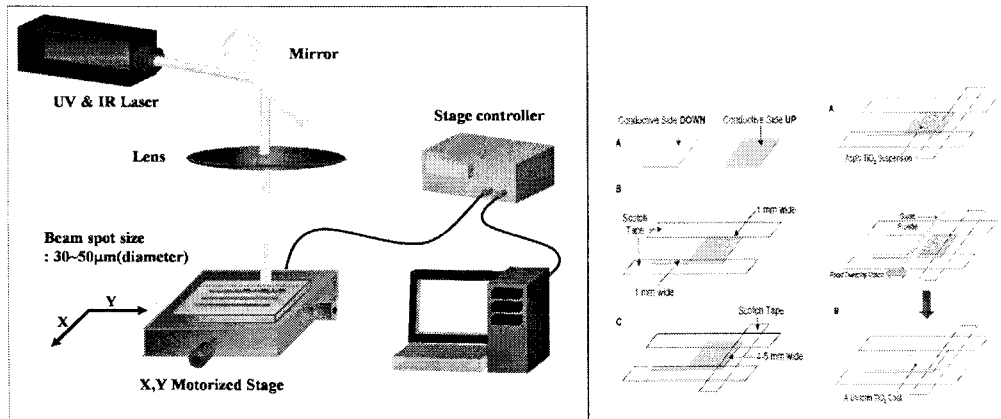
(2) TiO₂ Porous Layer on ITO coated Glass

일반적으로 보고된 분말 형태의 TiO₂ 소결에 대해서는 많은 결과들이 보고[5]된 바 있으므로 이를 바탕으로 가장 일반적으로 쓰이는 Solaronix 사의 상용 Paste(Ti Nano-Oxide D, ca.12%wt TiO₂ Colloidal anatase particle size: ca.13nm, 120m² /g)와 P-25(degussa, size 20nm) 나노 파우더를 이용하여 직접 유기물이 첨가되지 않은 2종의 페이스트를 DC Blade법을 이용하여 TiO₂ 필름을 제조하였다. <Fig 1>

필름 제조전에 ITO-Glass위에 Ti^{IV} bis(ethyl acetoacetato)-diisopropoxide 용액(2wt.%, in 1-butanol, Aldrich)을 이용하여 Blocking Layer를 형성시켜 기계적 접착력과 Leakage Current를 줄이고자 하였다. 완성된 필름은 UV/Vis spectrophotometer를 사용하여 흡수도를 측정한 후 사용하였다.

(3) DSSCs Cell Manufacturing

레이저에 의해 소결된 TiO₂ 필름이 증착된 ITO 글래스는 에탄올에 녹인 Ruthenium 535 dye(Solaronix)에 24시간 함침시켜 염료층을 형성시킨뒤 Pt 코팅된 ITO 글래스를 한 장 더 준비하여 사이에 산화환원 전해질(Iodolyte AN-50, Solaronix)을 채워 넣는 샌드위치 형태로 제조하였다.



<Fig 1 : Experimental Set-up & DC Blade technic>

(4) 광전효율 측정

Solar simulator(Oriel)를 사용하여 제조된 태양전지를 AM 1.5의 빛에 노출 시키고 potentiostat(Keithley2400)로 DSSC의 광전류-전압 곡선을 측정하였다.

1) short circuit current, I_{sc}

I_{sc} 는 광전압이 생성되지 않았을 때, 전지에서 얻을 수 있는 최대 전류밀도

2) Open circuit potential, V_{oc}

V_{oc} 는 회로에 큰 저항이 걸려 광전류가 흐르지 않을때 생성된 광전압

3) Fill factor, FF

전지에서 출력의 최적점은 V_m/I_m 으로 표현되는 저항 최적점이다. 이 때의 최대출력은 V_m 과 I_m 의 곱인, $P_m=V_mI_m$ 으로 나타난다. fill factor란 출력 P_m 과 $V_{oc}I_{sc}$ 의 비율로써, 전지의 성능을 나타내는 주요한 척도이다.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}}$$

4) 광전효율, η

빛(태양)에너지가 전기에너지로 변환되는 효율은 표준 global AM1.5 조건($1000W/m^2$)에서 입사된 광자가 전자로 변환되는 효율을 백분율로 표시한 것이다. 효율 η 는 광전출력과 투입된 태양광 에너지의 비율로써 다음과 같이 정의되며 이때 P_{light} 는 태양전지에 투입되는 태양광 에너지이다.

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{light}} = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_{light}}$$

III. 결과 및 고찰

다양한 영역의 레이저를 조사하여 그 결과를 열에 의한 소결과정과 비교하였다. 투과도 분석 실험의 결과 TiO_2 의 주된 흡수대는 $400nm$ 이하의 UV파장 영역이다. 그러나 UV 레이저의 경우 실험에서 목표로 하는 Flexible DSSC의 Substrate인 폴리머 재료에 손상을 가할 수도 있다. 따라서 매우 얇은 두께의 국부적인 소결실험을 실시하거나 파장을 가시광선 혹은 IR영역으로 확대할 필요가 있다. 하지만 Nd:YAG Laser Source를 이용할 경우, 일반적으로 Optical penetration depth δ_{Ti_Powder} 가 약 $65\mu m$ 이라는 결과가 보고[6]되어 있으므로, 가능한 기판에는 손상이 가지 않도록 파워를 조정하거나 TiO_2 필름의 두께를 증가시킬 필요가 있었다.

레이저 조사는 UV의 경우 마스크 투영법을 사용하였고 IR의 경우 XY stage를 이용하여 스캐닝 방식(Hatching 간격 $1\sim 5\mu m$)으로 실시하였다. 그 결과 UV / IR 각 파장영역에 따라 나노 입자의 소결양상이 각각 다르게 나타났다.

UV 영역의 레이저 조사시에는 나노입자가 용해후 서로 엉겨 붙게 되어 TiO_2 layer 자체의 결합강도는 강해지지만 응집이 레이저 파워에 지나치게 민감해서 균일한 사이즈로 응집시키기가 매우 어려웠으며 <Fig 2>에서 보는 바와 같이 파워에 따라 나노 사이즈가 아닌 마이크로 사이즈의 구조가 형성되는 것이 발견되었다. IR 영역의 조사시에는 나노입자와 페이스트의 유기물 흡수도가 거의 비슷하기 때문에 역시 파워에 민감하였지만 UV 영역과 같은 응집현상 대

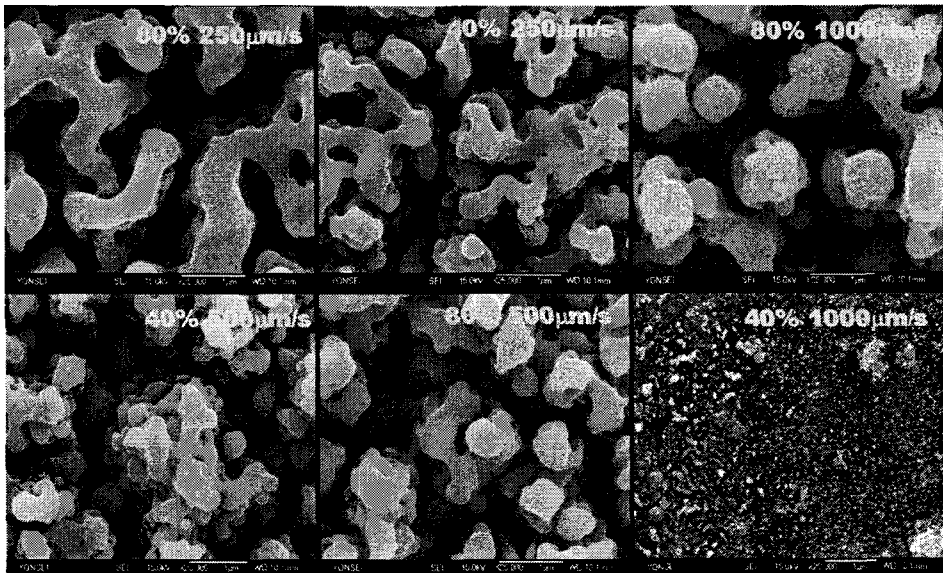
신에 <Fig 3>에서와 같이 전체적인 증발이 곧바로 일어났다.

따라서 UV / IR 각 영역의 여러 레이저의 소결조건을 최적화시키고 FE-SEM 관찰을 통하여 소결전과 레이저 조사후의 Morphology를 열처리 샘플과 비교한 결과 아래<Fig 4>와 같은 열에 의한 소결과 유사한 나노구조를 가지는 TiO₂ 필름이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

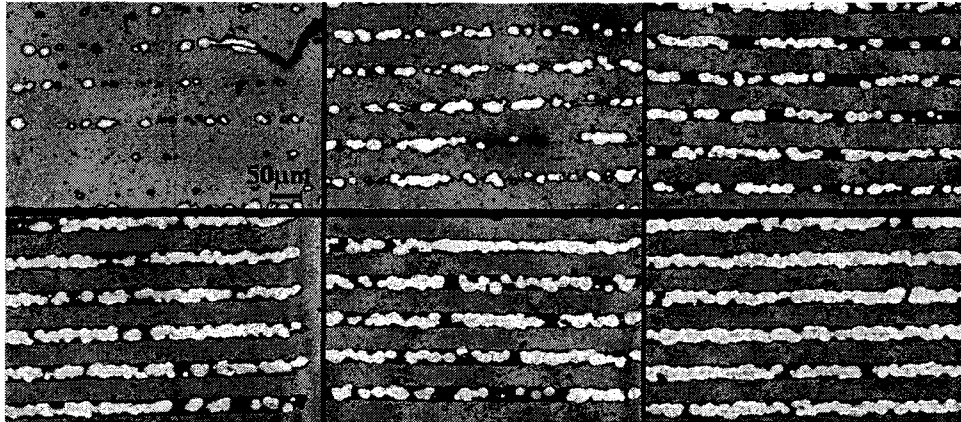
하지만 solar simulator를 이용하여 광전 효율을 측정한 결과 UV레이저로 소결시킨 샘플의 경우 표 1과 같은 광전 효율을 구할 수 있었다. 소결전에 비해 약 2배정도 광전효율을 향상시킬 수 있었지만 450℃에서 열처리한 샘플보다는 광전효율이 크게 떨어졌다. 하지만 Reference 인 열처리 샘플의 광전효율은 약 8~10%로 알려져 있으므로 셀 제작시 미처 알지못한 문제 때문에 전체적인 효율이 감소하였으리라 예상하고 현재 문제점을 수정중에 있다. 예상되는 문제점은 액체 전해질의 밀봉문제나 Conter 전극에 사용된 Pt 코팅이 불완전했을 가능성이 크다. 또한 IR레이저를 사용한 전지의 경우는 UV레이저가 마스크 투영법으로 전체면적을 다 조사한 데 비해 Hatching 간격이 지나치게 넓었기 때문에 광전효율은 얻을 수 없었다. 하지만 실험조건에서 120℃정도의 열처리를 레이저 조사전에 실시하였을 경우 유기물을 미리 어느정도 제거할 수 있어 광전효율 향상에 도움이 되리라 생각하고 실험을 진행중에 있다.

Sample	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} *J _{sc} (mW/cm ²)	FF	Eff. (%)
레이저 조사전	0.632	0.314	0.198	0.502	0.099
레이저 조사후	0.664	0.712	0.473	0.506	0.218
450℃ 열처리	0.652	3.264	2.128	0.506	1.076

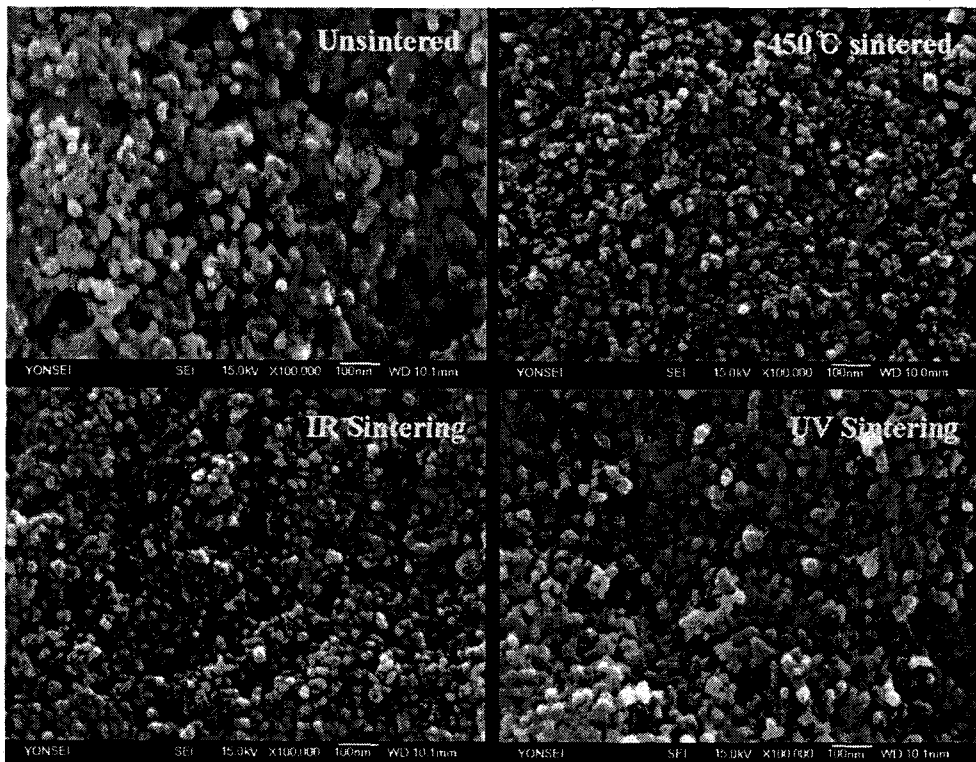
<표 1 : 광전효율 측정결과>



<Fig 2 : UV 레이저 조사시 파워와 스캔속도에 따른 Mophology 변화 (Wavelength(248nm), Energy/purse(8mJ), Reputation rate(200Hz))>



<Fig 3 : 스캔속도 및 파워에 따른 IR레이저 조사 영역의 변화
(조사시간(0.24sec, 0.30sec, 0.94sec), Power (0.024W~0.665W), 반복속도(20kHz))



<Fig 4 : 열에 의한 소결과 IR / UV 레이저 소결의 비교>

IV. 결 론

1. 나노미터 크기의 TiO₂ 나노입자를 레이저로 소결시키고자 UV / IR 영역의 레이저를 이용하여 소결실험을 진행한 결과 적절한 파워와 스캐닝 스피드에 의해 입자간의 소결을 확인할 수 있었다.
2. 소결된 Layer의 광전효율을 측정한 결과 소결전에 비해서는 뚜렷한 향상을 볼 수 있었지만 열처리에 의한 효과에는 크게 미치지 못하였으며 이는 레이저 소결에 의한 효과 보다는 실제 셀 제작시의 여러 가지 이유에 의한 것으로 예상된다.
3. 사전 열처리, 필름 두께 증가, Counter Electrode의 개선등을 통해 광전효율을 개선하고자 실험을 진행중에 있다.

V. 참고문헌

1. D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson/ A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power /J. Appl. Phys. 1954, 25, 676-677
2. J. S. Connolly / Notiz uber Verstarkung photoelectrischer Stromes durch potische Sensibilisierung/ Academic press, 1981
3. P. M. Sommerring, et. al., ECN Zonne Energie, ECN-RX-00-020, 2000
4. C. Longo, et. al., Euro. Soc. Quant. solar energy conv., 14th workshop, 2002
5. Zhai Jiwei, et al., Surf. Coat. Tech. 138, 135-140, (2001)
6. P. Fisher, V. Romano, et al., Acta Mater., 51, 1651 (2003)