저온에서 Hydropolymer를 이용한 ZnO 나노입자 염료 감응형 태양전지

권병욱 · 손동익 · 박동희 · 양정도 · 최원국[†]

한국과학기술연구원, 광전자재료센터

ZnO Nanoparticle Based Dye-Sensitized Solar Cells Devices Fabricated Utilizing Hydropolymer at Low Temperature

Byoung Wook Kwon, Dong Ick Son, Dong Hee Park, Jeong Do Yang and Won Kook Choi[†]

Korea Institute of Science and Technology, Optoelectronic Materials Center, Cheongryang,
P.O. Box 131, Seoul 130-650, Korea

(2010년 8월 3일 접수 : 2010년 9월 1일 최종수정 : 2010년 9월 2일 채택)

Abstract To fabricate TiO₂ nanoparticle-based dye sensitized solar cells (DSSCs) at a low-temperature, DSSCs were fabricated using hydropolymer and ZnO nanoparticles composites for the electron transport layer around a low-temperature (200°C). ZnO nanoparticle with 20 nm and 60 nm diameter were used and Pt was deposited as a counter electrode on ITO/glass using an RF magnetron sputtering. We investigate the effect of ZnO nanoparticle concentration in hydropolymer and ZnO nanoparticle solution on the photoconversion performance of the low temperature fabricated (200°C) DSSCs. Using *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,20 bipyridyl-4,40 dicarboxylato) ruthenium (II) bis-tetrabutylammonium (N719) dye as a sensitizer, the corresponding device performance and photo-physical characteristics are investigated through conventional physical characterization techniques. The effect of thickness of the ZnO photoelectrode and the morphology of the ZnO nanoparticles with the variations of hydropolymer to ZnO ratio on the photoconversion performance are also investigated. The morphology of the ZnO layer after sintering was examined using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM). 60 nm ZnO nanoparticle DSSCs showed an incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) value of about 7% higher than that of 20 nm ZnO nanoparticle DSSCs. The maximum parameters of the short circuit current density (J_{sc}), the open circuit potential (V_{oc}), fill factor (ff), and efficiency (η) in the 60 nm ZnO nanoparticle-based DSSC devices were 4.93 mA/cm², 0.56V, 0.40, and 1.12%, respectively.

Key words DSSC (Dye-sensitized solar cells), ZnO nanoparticle, Hydropolymer, low-temperature, IPCE.

1. 서 론

지난 수십 년간 급격하게 늘어난 이산화탄소 배출로 지구의 기후는 급속도로 변화하고 있다. 또 현재의 화석연료의 소비량을 지속하게 된다면 향후 50년 이내에 고갈이 예상되고 있어서, 화석연료를 대체할 수 있는 획기적인 에너지원의 개발이 강력히 요구되고 있다. 1839년 프랑스의 물리학자 Baquerel에 의해 태양광 에너지가 최초로 도입되면서 태양에너지에 대한 관심은 커져왔고, 1954년 미국의 Bell연구소에서 실리콘을 소재로 한 태양전지가 최초로 개발되면서 유망한 에너지 기술로 인식되기 시작하면서 태양에너지에 대한 연구는 가속화 되었다.¹⁻⁵⁾

1970년대 식물의 광합성 원리를 응용한 염료감응태양전지(Dye-Sensitized Solar cell, DSSC)가 처음 제안되었으

나 효율이 낮아 주목 받지 못하였다. 하지만 1990년대 스위스 공과대학의 Graetzel 교수가 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기 화학적(Photoelectrochemical ; PEC) 태양전지를 발표하여 10%이상의 염료감응 태양전지에 대한 연구가 각국에서 활발히 진행되고 있다. 이러한 염료감응 태양전지는 다른 태양전지에 비해 늦게 발견되었지만 저비용, 고효율로 상당히 주목 받고 있는 신기술이다.⁶⁻⁹⁾

염료감응 태양전지는 일반적인 태양전지의 기본이 되고 있는 p-n 접합형 태양전지와는 달리 접합이 필요치 않는 무접합형 태양전지이며 나노크기 물질로 된 작업전극(Working electrode) 및 상대전극(Counter electrode)과 전극에 코팅되어 광변환 효율을 향상시키는 염료, 전하를 이동시켜주는 전해질로 구성되어 있다.¹⁰⁾ 또한 현재 DSSC에 주로 전자 수송층으로 사용되는 물질은 TiO₂이나 이번 연구는 밴드갭이 TiO₂ ($E_g = 3.2$ eV)와 가장 유사한 ZnO ($E_g = 3.37$ eV)를 사용하였다. 일반적으로 고온에서 제작되어지는 TiO₂ 나노입자를 이용한 DSSC와 비

[†]Corresponding author
E-Mail : wkchoi@kist.re.kr (W. K. Choi)

교하여 TiO_2 를 대체하기 위한 ZnO 나노입자를 사용하여 저온에서도 제작 가능한지 실험하였다. 여기서 사용된 Hydropolymer의 경우 180°C 에서 사라지는 것을 알 수 있는데 ZnO Paste에 Hydropolymer를 넣어 주고 소결할 때 Hydropolymer가 없어지는 것을 이용하여 구멍을 뚫어주어 Dye가 잘 침투하도록 하였다. 또 ZnO의 나노입자 크기를 변화시키고 ZnO층의 두께 차이를 변화하여 그에 따른 효율을 관찰할 수 있었다.^{11~13)}

2. 실험 방법

먼저 ITO glass 위에 ZnO 나노입자를 원하는 면적만큼 증착 시키기 위해 폴리이미드 테이프를 이용해서 패턴을 만들었다. ZnO 나노입자로 구성된 막의 두께를 조절하기 위해서 폴리이미드 테이프 (두께: $65\ \mu\text{m}$)를 사용하여 조절하였다.

그리고 ZnO sol을 만들기 위해 ZnO 3.6 g Hydropolymer (Poly Ethylene Oxide, Poly Ethylene Glycol)을 각 0.72 g 씩 넣어주어 ZnO와 Hydropolymer의 질량비를 5:1로 맞추었다.¹⁴⁾ 이때 DI water는 18 ml를 넣어주고 분산제로 쓰이는 Acetyl acetone은 2 ml로 맞추었다. 만들어진 sol은 ITO glass에 증착시키기 전 균일하게 만들어 주기 위해서 Vortex Mixer를 통해서 3~5분가량 섞어주었다.

만든 ZnO sol을 ITO glass 패턴 위에 뿌려주고 유리막대를 이용한 닥터블레이딩(Doctor-blading)법으로 얇게 펴준 후, Paste 된 ZnO sol을 200°C 로 맞춰진 오븐에 10분 정도 가열해 주고 상온에서 10분 가량 식혀주었다. DSSC를 만들기 위해서는 전자를 이동시켜주는 염료(dye)가 많이 붙어있게 하는 것이 중요한데, 이 용액은 100 ml의 Ethanol용액에 N719(*cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium* (or $\text{Ru}[\text{dcbpy}(\text{TBA})_2]_2(\text{NCS})_2$)를 0.05 mM 이

될 수 있도록 만들었다. 만들어진 염료(N719, MW 1187.7 g/mol) 용액에 paste된 ZnO/ITO 패턴을 12~24시간 가량 담궈 놓았다.¹⁵⁾

Counter electrode면은 Pt를 DC Sputter를 이용하여 10 nm 두께로 증착시키고 전해질을 주입할 구멍을 뚫었다. ZnO 층이 덮힌 ITO 면과 Pt가 증착된 ITO 면을 마주보게 하여 melting sheet를 통하여 130°C 에서 20분 가량 오븐에서 열을 가하여 접착시켜 주었다. 구멍이 뚫어져 있는 접착된 Cell에 전해질(SOLARNIX)을 주입하고 커버글라스로 구멍을 막아주어 밀봉(sealing)하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 DSSC의 기본 모형을 나타낸 것인데 기존에 주로 전자 수송층으로 사용되어온 TiO_2 나노입자를 사용한 것이 아니라 ZnO 나노입자를 사용하여 유리기판 위에 ITO투명전극이 증착된 면 위에 ZnO 나노입자를 올렸는데 ZnO 나노입자 사이에 있던 Hydropolymer는 baking 하면서 날아가고 그 공간에 염료가 침투되는 방식을 이용하였다. 그리고 (+)극인 ITO/Glass에 Pt를 증착시키고 두 면을 결합시킨 후 그 사이에 전해질이 주입되어 제작된 DSSC의 개념도이다. 전자는 (-)극인 ZnO 나노 입자층에서 발생하여 전선을 따라 Pt면으로 이동하여 다시 전해질로 돌아가게 된다.

Fig. 2는 DSSC의 원리로서 빛이 전지(Cell) 안에 들어가면 염료에서 전자가 발생하여 전해질(Electrolyte)의 I가 전자를 전자 수송층에 전달하여 작업 전극(Working Electrode)으로 전자가 이동되게 된다. 작업 전극에서 나온 전자는 상대 전극(Counter Electrode)으로 전달되는데 전자는 촉매(catalyst)인 Pt를 지나 전해질로 돌아가 계속 순환하면서 전기를 발생하게 되는 것이다.

Table 1은 두께에 따른 효율을 표로 보여주고 있다. 20 nm 크기의 ZnO 나노 입자를 이용한 경우는 두께에

Fig. 1. The device structure used in this work.

Fig. 2. Schematic energy diagram for a ZnO nanoparticles dye sensitized solar cell.

Table 1. Performances and electron transport properties of N719-sensitized ZnO nanoparticle DSSCs with various thicknesses.

Thickness (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	Fill-factor	η (%)
(20 nm ZnO)				
36 μ m	0.59	1.04	0.60	0.37
49 μ m	0.30	0.58	0.64	0.11
59 μ m	0.58	0.53	0.64	0.20
(60 nm ZnO)				
17 μ m	2.99	0.61	0.46	0.84
59 μ m	3.96	0.60	0.42	0.99
73 μ m	4.94	0.56	0.41	1.12

비해 단위 면적당 흐르는 전류(J_{sc})나 전압(V_{oc}), 효율이 비교적 떨어지는 것을 보여주고 있는 것에 비해 60 nm의 경우는 두께가 두꺼워 질수록 단위 면적당 흐르는 전류(J_{sc})가 증가하여 효율이 두께에 비례적으로 커지고 있음을 나타내고 있다. 또 Fill-factor의 경우 두께에 상관없이 20 nm의 경우 약 60%로 일정하고 60 nm의 경우 약 40%로 일정함을 보여주고 있어서 Fill-factor는 ZnO 나노입자의 크기에 관여하는 것 일 뿐 두께에 따른 상관관계가 없음을 보여주고 있다.

Fig. 3은 20 nm 크기 ZnO 나노 입자들을 ITO/glass에 두께별 (17 μ m~73 μ m)로 다르게 형성시킨 것을 보여주는 주사현미경(SEM) 사진인데, Fig. 3(a)~(c)는 단면을 Fig. 2(d)~(f)는 각각의 표면 미세구조를 보여주는 사진이다. Fig. 3(a)와 같은 경우 ITO/Glass위에 20 nm ZnO 나노입자를 얇게 형성 시킨 것으로 두께가 얇고 입자와 입자 사이의 응집에 의해서 입자의 표면적이 작은 것을 보여

주고 있다. Fig. 3(d)는 Fig. 3(a)의 표면을 나타낸 사진이다. Fig. 3(b)는 Fig. 3(a) 보다 두껍게 올라간 것을 보여주고 있고, 입자가 Fig. 3(a) 보다 응집이 잘 일어나지 않는 것으로 보여지고 있다. Fig. 3(e)는 Fig. 3(b)의 표면을 나타낸 사진이다. Fig. 3(c)는 가장 두꺼운 두께로 쌓인 시료에 대한 사진인데 두꺼운 만큼 조밀하게 ZnO 나노 입자층이 형성되어진 것을 알 수 있다. Fig. 3(f)는 Fig. 3(c)의 표면을 나타낸 사진이다.

Fig. 4는 Fig. 3에서와 같이 60 nm ZnO 나노입자들을 ITO/glass위에 형성 시킨 시료에 대한 SEM 사진인데, 20 nm 크기의 ZnO 나노 입자들과 비교하여 보다 응집이 덜 이루어진 것을 보여주고 있는데, 이는 나노 입자의 경우 입자의 크기가 작을수록 응집력이 커지는 사실로부터 잘 이해될 수 있다.¹⁶⁾ 위의 결과로부터 60 nm 크기의 ZnO 나노 입자의 경우 입자 하나하나가 떨어져서 염료가 붙기 위한 표면적이 넓어 졌음을 보여주고 있다. Fig. 4(a)는 60 nm ZnO 나노입자로 구성된 층이 두께가 얇은 경우로서 다른 두께들의 SEM 사진들과 비교하여보면 잘 응집되어 표면적이 작은 것을 보이고 있다. Fig. 4(d)는 Fig. 4(a)의 표면을 나타낸 사진이다. Fig. 4(b)는 60 nm 크기 ZnO 나노 입자를 59 μ m 정도로 비교적 두껍게 올린 사진이고, Fig. 4(e)의 표면 SEM사진에서 확인할 수 있는 것과 같이 ZnO 입자 모양인 육각형 기둥 모양으로 잘 형성되어 표면적이 커졌음을 잘 보여주고 있다. Fig. 4(c)는 73 μ m 두께로 60 nm ZnO 나노 입자를 형성한 경우로, Fig. 4(f)에서 보는 바와 같이 높은 벽 같은 모양을 하고 있는데 그 안의 입자들은 Fig. 4(e)의 경우와 같이 ZnO 나노입자의 결정 모양인 육각형 기둥(hexagonal)을

Fig. 3. SEM images of 20 nm ZnO nanoparticles for electron transport layer prepared with a compression method on ITO/glass. SEM images of surface morphology are (a), (b) and (c). SEM images of cross section are (d), (e) and (f).

Fig. 4. SEM images of 60 nm ZnO nanoparticles for electron transport layer prepared with a compression method on ITO/glass. SEM images of surface morphology are (a), (b) and (c). SEM images of cross section are (d), (e) and (f).

잘 보여주고 있고, 육각 기둥들 사이의 응집으로 인하여 Fig. 4(e)에 비하여 공극 (pore)들의 형성이 관찰되었다.

ZnO 나노입자 크기에 따른 IPCE (Incident photon-to-current efficiency)값은 각각의 파장함수로부터 광자를 전류로 변환시키는 효율을 나타낸다. 20 nm (두께: 59 μm) 같은 경우는 60 nm (두께: 73 μm) 보다 파장 550 nm 부근에서의 염료(N719)의 흡수 peak 이 낮은 것을 알 수 있는데 그것으로 인하여 흡수하는 광자를 전류로 변화시키는 값이 낮다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 20 nm 및 60 nm 크기의 ZnO 나노 입자를 사용하여 실험 해본 결과, 20 nm ZnO 나노입자에서 얻은 태양전지 효율 보다 60 nm ZnO 나노 입자를 전자 수송층으로 사용한 DSSC 소자에서 단위면적당 흐르는 전류 (J_{sc}), 전압 (V_{oc}), fill factor (ff), 그리고 효율(η)의 최대값은 4.93 mA/cm², 0.56V, 0.40, and 1.12%, 로 보였다.

이상에서와 같이 DSSC의 전자 수송층인 TiO₂를 대체할 수 있는 ZnO를 이용하여 DSSC를 제작한 태양전지 효율 및 IPCE 값을 측정하였다. 태양전지의 효율은 아래 식 (1)과 (2)을 이용하여 표현된다.

$$\eta = P_{output}/P_{input} = J_{max} \cdot V_{max}/P_{input} = J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF/P_{input}, \quad (1)$$

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}, \quad (2)$$

위 식에서와 같이 효율에 직접적인 영향을 미치는 것은 3가지 요소가 있는데 J_{sc} (Short Circuit Current(mA cm⁻²)), V_{oc} (Open Circuit Voltage(mV)), 그리고 FF(Fill-

factor)로 알 수 있다. 20 nm ZnO의 경우 평균적인 FF값이 60 nm ZnO보다 높은 것을 확인 할 수 있었는데, 이로부터 Fill-factor는 물질에 따라 정해지는 값이 아닌 입자 크기에 따라서 결정 되어지는 값을 알 수 있다. 그러나 20 nm ZnO는 60nm ZnO에 비해 J_{sc} 가 비교적 떨어지는 것을 확인 되었는데 이것은 입자가 작아지면 Pore 크기가 작아져서 전해질 이동에 어려움이 있기 때문에 20 nm 크기의 ZnO 나노 입자로 제작된 DSSC의 경우 전류밀도가 작다는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 J_{sc} 의 향상을 위하여는 광 전극에 입사하는 광량을 최대화하고 광의 투과를 억제하여 광의 염료에 흡수되는 확률을 높여야 하지만 층이 두꺼워 질수록 염료흡착이 골고루 이루어 지지 않음을 볼 수 있었다.

Fig. 5. I - V characteristics for ZnO nanoparticles DSSCs with 20 nm and 60 nm particle size.

4. 결 론

염료감응태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell)에 사용되는 전자 수송층 재료인 TiO_2 나노 입자를 대신하여 밴드갭이 유사한 ZnO 나노 입자를 사용한 DSSC를 만들어 본 결과 TiO_2 의 이론적 효율인 10%에 다가가긴 힘들었으나, 저온 (200°C) 에서도 열처리를 통하여 ZnO 나노입자 사이에 다공성을 생성시켜 DSSC 소자를 제작하여 기본적으로 $\eta = 1\%$ 이상이라는 광효율이 나와 ZnO 나노 입자의 크기와 두께를 최적화 한다면 좀 더 높은 효율을 얻을 수 있다고 기대된다. 다음 내용을 통해 TiO_2 와 같은 효율도 기대할 수 있으리라 생각된다.

1. Fill-factor는 ZnO의 두께의 차이보다는 크기에 의존하여 크기가 작을수록 높은 값을 보였다.
2. 60 nm 크기 ZnO나노 입자로 형성된 전자 수송층의 두께가 두꺼워 질수록 육각형 모양의 나노 입자의 형태는 더 뚜렷해짐을 알 수 있다.
3. 20 nm 크기의 ZnO 나노 입자 보다는 60 nm 크기의 ZnO 나노 입자로 구성된 전자 수송층을 가지는 DSSC 평균적으로 단위 면적당 흐르는 전류(J_{sc})나 전압(V_{oc}) 값이 우수하다는 것을 알 수 있었지만, Fill-factor 같은 경우에는 20 nm가 60 nm 크기의 ZnO 나노 입자 보다 낫다는 것을 알 수 있다.
4. 입자가 클 경우 전해질 이동이 유리하나 표면적이 작아 전자 · 전달에 불리함을 알 수 있다.
5. 일반적으로 만들어지는 TiO_2 나노 입자 이용 DSSC같은 경우 450°C 이상의 고온에서 열처리하여 제작되지만, 본 연구에서는 hydropolymer 와 ZnO 나노 입자를 혼합한 paste를 이용하여 저온 (200°C) 에서도 열처리를 통하여 ZnO 나노입자 사이에 다공성을 생성시켜 dye가 ZnO 나노입자 표면에 잘 흡착 시켜 소자를 제작한 광효율이 $\eta = 1.12\%$ 까지 얻게 된 DSSC를 보여주었다.

감사의 글

본 과제는 KIST 미래원천(2E21631)과 교육과학부 신기술융합 R&D Program (No.2009-0082023) 의 지원하에 이루어졌음에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo and H. Siegbahn, J. Photochem. Photobiol. Chem., **148**, 57 (2002).
2. T. W. Hamann, A. B. F. Martinson, J. W. Elam, M. J. Pellin and J. T. Hupp, Adv. Mater., **20**, 1560 (2008).
3. A. Cheng, Y. Tzeng, Y. Zhou, M. Park, T. Wu, C. Shannon, D. Wang and W. Lee, Appl. Phys. Lett., **92**, 092113 (2008).
4. Dye-sensitized solar cell, Korea Institute of Science and Technology Information; Technical Report, Daejeon, Korea (2005).
5. Q. Zhang, C. S. Dandaneau, X. Zhou and G. Cao, Adv. Mater. **21** 4087 (2009).
6. M. Tsutomu, I. Masashi and K. Yujiro, J. Electrochem. Soc., **154**, A455 (2007).
7. L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida and M. Grätzel, Adv. Mater., **17**, 813 (2005).
8. H. J. Snaith, A. Petrozza, S. Ito, H. Miura and M. Grätzel, Adv. Funct. Mater. **19** 1810 (2009).
9. S. Y. Lee, C. M. Shin, S. R. Lee, G. C. Kim, J. H. Moon, D. Y. Lee, M. H. Jeon, in Proceedings of the Materials Research Society of Korea Spring Symposium (Cheonan, Korea, May 2008), ed. H. J. Kim (The Materials Research Society of Korea, Seoul, Korea, 2008) p.45.
10. M. J. Ko and N. -G. Park, KIC News, **11**(6), 3 (2008).
11. T. P. Chou, Q. Zhang, G. E. Fryxell and G. Z. Cao, Adv. Mater., **19**, 2588 (2007).
12. K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S. -E. Lindquist and A. Hagfeldt, Sol. Energ. Mater. Sol. Cell., **73**, 51 (2002).
13. K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda and V. P. S. Perera. Chem. Comm., 15 (1999). DOI: 10.1039/A806801A.
14. M. Boucharef, C. Di Bin, M. S. Boumaza, M. Colas, H. J. Snaith, B. Ratier and J. Bouclé, Nanotechnology. **21**, 205203 (2010).
15. K. Keis, J. Lindgren, S. -E. Lindquist and A. Hagfeldt, Langmuir, **16**, 4688 (2000).
16. H. -J. Koo, Y. J. Kim, Y. H. Lee, W. I. Lee, K. Kim and N. -G. Park, Adv. Mater., **20**, 195 (2008).