

투명전도성 막의 표면처리를 통한 계면 접촉 향상 및 재결합 방지 연구

서현웅\*, 홍지태, 손민규, 김진경, 신인영, 김희제  
부산대학교 전자전기공학과\*

A study on the improvement of the contact of interface and the prevention of the charge recombination

Hyunwoong Seo\*, Jitae Hong, Min-Kyu Son, Jin-Kyoung Kim, Inyoung Shin, and Heeje Kim  
Department of electrical engineering, Pusan National University\*

**Abstract** - 염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell; DSC)는 경제성 한계에 달한 Si 태양전지를 대체할 수 있는 유력한 후보로서, 지금까지 많은 연구개발로 큰 효율향상을 기록했다. 다양한 연구 분야 중에서도, 투명전도성 막과 전해질 층간의 접촉으로 발생하는 전자의 재결합을 막기 위해 삽입하는 compact layer는 ZnO dip-coating, TiCl<sub>4</sub> dip-coating, Ti sputtering 등 다양한 제조방법이 제시되었다. 본 연구에서는 TiCl<sub>4</sub> 용액을 이용해 spin-coating 방법으로 TiO<sub>2</sub> compact layer를 제조하는 시도를 했다. 기존 dip-coating 방법과의 비교를 통해서 본 연구의 spin-coating 방법에 의한 효과를 확인한 결과, standard DSC 대비 33.4%, dip-coating 방법으로 compact layer를 삽입한 DSC 대비 6%의 효율 향상을 기록했다.

TiCl<sub>4</sub> 용액은 ice bath 안에 증류수가 담긴 비커를 넣어 저온을 유지시킨 상태에서 99.0% TiCl<sub>4</sub> (89545, Fluka)용액을 증류수에 천천히 더해 만들어진다[10]. 50mM 농도가 될 때까지 TiCl<sub>4</sub>를 넣고, 반응이 안정되면, 우유빛 불투명한 용액이 된다. Dip-coating의 경우, FTO substrate를 앞서 언급한 50mM TiCl<sub>4</sub> 용액에 10분간 dipping한 후, 한 그룹은 증류수에 다시 세정하고, 다른 한 그룹은 세정없이 바로 건조한다. Spin-coating의 경우, 회전속도 8000rpm, 회전시간 120초로 설정한 spin-coater (ACE-1020, Dong-Ah)로, 회전하는 FTO substrate 위에 TiCl<sub>4</sub> 용액을 초당 한 번씩, 10초간 떨어뜨린다.

1. 서 론

기존 Si 태양전지가 원자재 부족과 가격 인상에 따른 경제성 한계를 겪고 있는 태양광 발전 시장에서, 저렴한 제조 비용의 염료감응형 태양전지 (dye-sensitized solar cell; DSC)는 이를 대체할 수 있는 유력한 후보로 주목받고 있다[1-4]. 1991년 스위스 그래첼 교수가 개발한 이후로, DSC는 많은 연구개발을 통해 큰 효율 향상을 기록해 왔다[5]. 전세계적으로 현재까지 기록된 최고 효율은 단위 셀의 경우 11%, 대면적 모듈의 경우 8% 수준이지만, 아직까지는 기존 Si 태양전지의 광전변환효율 보다는 낮고, 재현성이나 안정성이 부족한 편으로 관련 연구가 활발히 진행 중에 있다. 연구 초기에는 출력을 높일 수 있는 새로운 재료의 개발에 대부분의 연구가 집중되었으나, 최근에는 이와 더불어 손실을 최소화하기 위한 연구도 많이 증가한 추세이다. 그 중에서도 투명전도성 막과 전해질 층간의 접촉으로 발생하는 전자의 재결합을 막기 위해 삽입하는 compact layer의 경우, ZnO dip-coating, TiCl<sub>4</sub> dip-coating, Ti sputtering 등 다양한 방법이 제시되었다[6-9]. 본 연구에서는 compact layer 제조 연구의 일환으로 TiCl<sub>4</sub> 용액을 이용해 spin-coating 방법으로 TiO<sub>2</sub> compact layer를 형성하는 연구를 진행했다. TiCl<sub>4</sub> 용액을 이용한 기존 dip-coating 방법과의 비교를 통해서 본 연구의 spin-coating 방법에 의한 효과를 확인한 결과, standard DSC 대비 33.4%, dip-coating 방법으로 compact layer를 삽입한 DSC 대비 6%의 효율 향상을 기록했다.

TiCl<sub>4</sub> 용액이 도포된 FTO와 아무 처리하지 않은 FTO를 450°C에서 30분간 소성한 후, 다공질 나노 크기의 균일 TiO<sub>2</sub> 입자 (Ti-Nanoxide HT/SP, Solaronix)를 doctor-blade 방법으로 50μm 두께로 프린팅하고 다시 450°C, 30분간의 소성을 통해 약 13μm 두께의 나노 다공성 TiO<sub>2</sub> 층을 형성한다. 약 70°C까지 냉각시킨 광전극을 상온에서 N719 염료-에탄올 용액(cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tertbutylammonium, RuC<sub>38</sub>H<sub>56</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>)에 24시간동안 침착시키고, 99.9% 에틸알콜 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)에 20여분간 침지시켜 염료 단분자층을 형성함으로써 광전극이 완성된다.

2. 본 론

2.1 실험

실험에 사용된 DSC는 compact layer의 삽입을 제외한 나머지 과정은 기존 제조 방법과 동일하다. 광전극과 상대전극의 투명전도성 유리로는 fluorine-doped tin oxide (FTO)가 사용되었다. 광전극의 제조에 앞서, FTO substrate를 dip-coating 및 spin-coating 처리한다. 실험에 사용된

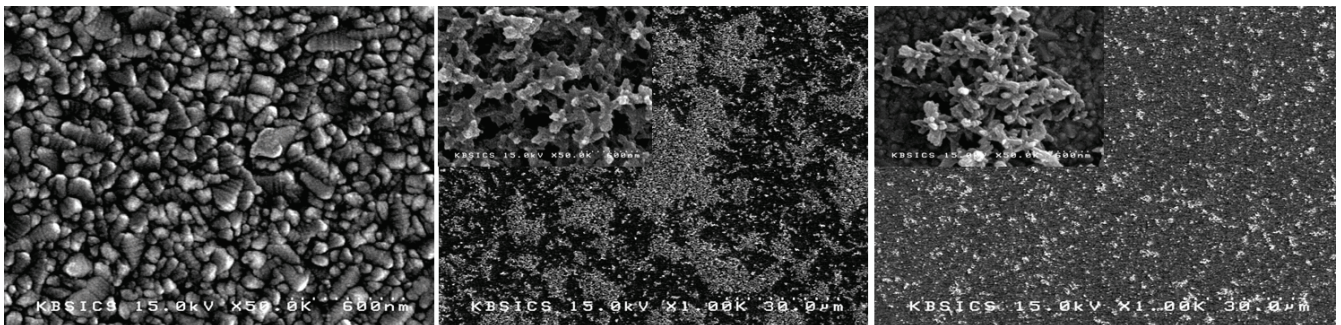
상대전극의 경우, sand-blast 공정을 통해 FTO에 전해질 주입을 위한 pin-hole을 형성하고, RF sputtering 방식으로, 2.8×10<sup>-3</sup>Torr, 100°C의 조건에서, 150W의 RF sputter power를 인가해 100nm 두께의 Pt 박막층을 형성한다.

위 방식을 통해 제조한 광전극과 상대전극을 25μm 두께의 Thermoplast hot-melt sealing sheet (SX 1170-25, Solaronix)를 사용해 5초간 열압착해 실링하고 pin-hole을 통해 산화환원용 전해질을 주입, pin-hole을 실링함으로써 염료감응형 태양전지를 완성한다.

FTO 표면 처리에 의한 효과는 Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, S-4200, Hitachi)의 표면 분석과 완성된 DSC의 I-V characteristic curve 및 electrochemical impedance spectroscopy (EIS, SP-150, Biologic SAS)로 확인한다. 1 sun (AM 1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>)의 광 조사하에서 source meter로 I-V data를 측정한다. 실험에 사용한 DSC의 유효면적은 0.25cm<sup>2</sup>이다. Short-circuit current (I<sub>sc</sub>), open-circuit voltage (V<sub>oc</sub>), fill factor (FF), conversion efficiency (η)는 측정으로부터 얻어진 I-V data와 식 (1), (2)를 이용해 계산된다.

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \tag{1}$$

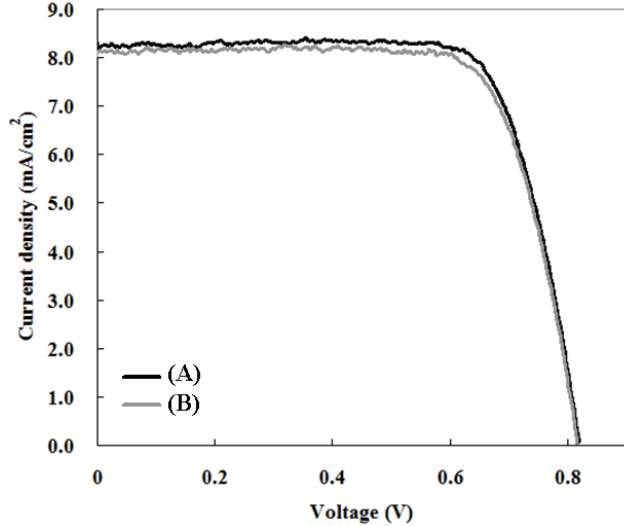
$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \times 100 (\%) \tag{2}$$



<그림 1> FE-SEM photos of bare FTO, TiCl<sub>4</sub> spin- and dip-coated FTOs

## 2.2 결과

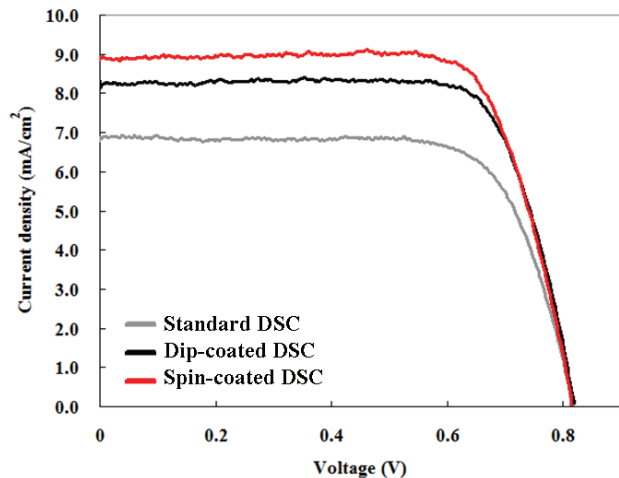
그림 1은 아무 처리하지 않은 FTO와 dip-coating 및 spin-coating 방법으로  $TiCl_4$  용액을 표면 처리한 FTO 표면의 FE-SEM 사진이다.  $TiCl_4$  용액을 도포한 FTO 표면에 compact layer로서 형성된  $TiO_2$  층을 확인할 수 있다. Dip-coating한 FTO 표면에 비해 spin-coating한 FTO 표면의  $TiO_2$  도포 상태가 더 좋은 것을 알 수 있다. Compact layer의 경우, FTO와 전해질층 사이를 차단하는 역할을 하므로 가능한 FTO 전면을 얇은 두께로 도포해야 한다. 따라서, spin-coating 방법으로 도포한 compact layer가 더 효과적임을 알 수 있다.



〈그림 2〉 I-V curves according to cleaning after dip-coating

이는 dip-coating한 FTO의 증류수 세정여부에 따른 결과를 통해서도 확인할 가능하다. 그림 2는  $TiCl_4$  용액을 dip-coating한 후, 증류수에 세정 과정을 거친 DSC(A)와 그렇지 않은 DSC(B)의 I-V characteristic curve이다. 동일하게  $TiCl_4$  처리를 했기 때문에 차이는 크지 않으나 DSC(A)의 출력 전류가 향상된 것이 확인된다. 즉, dip-coating에 의해 형성되는  $TiO_2$  층이 compact layer로서는 그 두께가 두꺼움을 말한다. 증류수에 세정함으로써 FTO 표면에 쌓이지 않은  $TiCl_4$ 가 제거되면서 compact layer의 두께가 감소하게 되고, 더 많은 전자가 이 layer를 통과하게 된다.

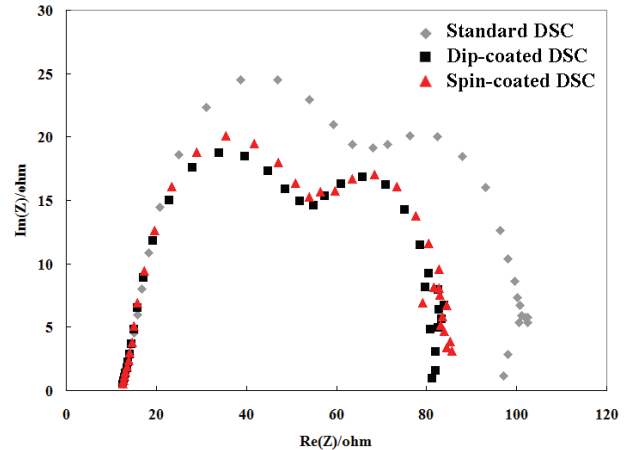
그림 3은 기존의 DSC와  $TiCl_4$  용액을 dip-coating, spin-coating한 DSC의 I-V characteristic curve이다. 처리 방법과 무관하게  $TiCl_4$  처리를 한 DSC의 출력이 향상된 것을 확인할 수 있다. 모든 과정이 동일하게 처리되었으므로 여기의 출력 차이는 compact layer 효과이다. 즉, FTO/electrolyte 계면의 전자 재결합이 감소하고, FTO와 나노 다공성  $TiO_2$  층간의 contact이 개선됨에 따라 외부로 출력되는 전자 수, 즉, 전류가 증가한 것이다. 결과적으로 전류밀도는  $6.8mA/cm^2$ 에서  $9.0mA/cm^2$ , 효율은 4.1%에서 5.5%로 증가했다.



〈그림 3〉 I-V curves of standard and  $TiCl_4$  treated DSCs

그림 4의 EIS 분석을 통해서도  $TiCl_4$  처리 효과를 알 수 있다.

Standard DSC의 impedance에 비해  $TiCl_4$  처리한 DSC가 전체적으로 작은 x축 값, 다시 말해, 더 작은 직렬저항 성분을 가진다. 이는 그림의 첫 번째 semi-circle, charge transfer의 개선에 의한 것으로  $TiCl_4$  처리에 의한 compact layer 효과인 것이다.



〈그림 4〉 EIS of standard and  $TiCl_4$  treated DSCs

## 3. 결론

DSC의 효율 향상 연구에서, compact layer는 FTO와 전해질 계면의 접촉을 차단함으로써, 여기된 염료로부터 방출되어 FTO에 도달한 전자의 재결합을 방지하고, FTO와 나노 다공성  $TiO_2$  층 사이의 contact를 개선하는 역할을 한다.  $TiO_2$  compact layer를 형성하기 위해 기존에 사용된  $TiCl_4$  dip-coating 방법은 효율 향상에 기여하긴 했으나, compact layer로서는 두꺼운 두께와 고르지 못한 도포 상태 등의 문제점에 의해 출력 향상이 제한적이었다. 본 연구에서 시도한  $TiCl_4$  용액의 spin-coating 방법의 경우, 회전력에 의한 용액의 고른 도포와 compact layer로서 적당한 두께를 가지는  $TiO_2$  층을 형성한다. Standard DSC 및 기존 dip-coating 방법과 비교한 결과, compact layer가 없는 DSC보다 33.4%, dip-coating 처리한 DSC보다 6%의 효율 향상을 확인했다.

## [참고 문헌]

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, "Optical electrochemistry steady-state spectroscopy of conduction band electrons in a metal oxide semiconductor electrode", *Chemical Physics Letters*, 183, 89, 1991
- [2] Michael Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 4, 145, 2003
- [3] M. Durr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, "Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers", *Nature*, 4, 607, 2005
- [4] M. Gratzel, "A photovoltaic device structure based on internal electron emission", *Nature*, 421, 6923, 2003
- [5] B. O' Regan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films", *Nature*, 353, 737, 1991
- [6] Daniel J.V. Pulsipher, Ellen R. Fisher, " $O_2$  plasma treatment of mesoporous and compact  $TiO_2$  photovoltaic films: Revealing and eliminating effects of Si incorporation", *Surface & Coatings Technology* 203, 2236, 2009
- [7] Bhagwat N. Pawar, Gangeri Cai, Dukho Hama, Rajaram S. Mane, T. Ganesh, Anil Ghule, Ramphal Sharma, K.D. Jadhava, Sung-Hwan Han, "Preparation of transparent and conducting boron-doped ZnO electrode for its application in dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 524, 2009
- [8] U.Opara Krasovec, M. Berginc, M. Hocevar, M. Topic, "Unique  $TiO_2$  paste for high efficiency dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 379, 2009
- [9] Hua Yu, Shanqing Zhang, Huijun Zhao, Geoffrey Will, Porun Liu, "An efficient and low-cost  $TiO_2$  compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells", *Electrochimica Acta* 54, 1319, 2009
- [10] Jifu Shi, Jing Liang, Shengjie Peng, Wei Xu, Juan Pei, Jun Chen, "Synthesis, characterization and electrochemical properties of a compact titanium dioxide layer", *Solid State Sciences* 11, 433, 2009