

산화물박막 증착에 의한 금속 메쉬전극 구조 광전기화학셀의 효율 개선에 관한 연구

논 문
60-3-18

Efficiency Improvement of Metal-Mesh Electrode Type Photoelectrochemical Cells by Oxides Layer Coatings

한 치 환* · 박 선 희** · 성 열 문†
(Chi-Hwan Han · Seon-Hee Park · Youl-Moon Sung)

Abstract - In this work, the TiO_2 and SnO_2 thin films as blocking layers were coated directly onto the metal-mesh electrode surface to prevent unnecessary inflow of back-transfer electrons from the electrolyte (I^-/I_3^-) to the metal-mesh electrode. The DSCs were fabricated with working electrode of SUS mesh coated with blocking TiO_2 and SnO_2 layers, dye-attached mesoporous TiO_2 film, gel electrolyte and counter electrode of Pt-deposited $\text{F}:\text{SnO}_2$. From the experimental result, it was ascertained that the efficiency of metal electrode coated with TiO_2 by Dip-coating was superior to that of metal electrode coated with SnO_2 by Dip-coating and screen printing with the results of experiments. The photo-current conversion efficiency of the cell obtained from optimum fabrication condition was 3% ($V_{oc}=0.61\text{V}$, $J_{sc}=11.64\text{ mA/cm}^2$, $ff=0.64$) under AM1.5, 100 mW/cm^2 illumination.

Key Words : Metal electrode, Photo-electrochemical cells, SnO_2 , TiO_2 , Sol-gel method, Back transfer electron

1. 서 론

태양전지(Solar cell)는 광기전력 효과 (Photovoltaic effect)에 의해 광 에너지를 전기로 변환시킬 수 있는 친환경 발전기이다. 최근의 유가 급등, 화석연료의 고갈, 이산화탄소의 배출 규제 등의 시대적 상황은 발전단가가 높은 태양전지의 개발이 더욱 요구되고 있다[1]. 그 중, 염료 감응 태양전지(Dye-sensitized solar cell; DSC)는 반도체 pn접합의 광물성적 변환과정을 이용하는 실리콘 태양전지와 달리, 식물 광합성의 광유기 전자이동 원리와 유사한 광화학적 에너지 변환원리를 구현한다는 점에서 광전기화학 셀(Photo-electrochemical cell)로도 잘 알려져 있다[2, 3]. 제작이 단순, 저렴하며, 효율개선이 기대되어 실리콘 태양전지를 대체할 수 있는 유력한 후보로서 많은 주목을 받고 있다[4, 5]. 또한 고가의 투명전도성 산화물(Transparent conductive oxide; TCO)을 사용하지 않는 금속전극 구조가 가능하며, 저 가격화(Cost-effectiveness)의 측면과 전도성, 내구성 등의 성능개선이 기대된다[6, 7]. 그러나 금속전극을 도입할 경우, 전해질의 유입이 용이하도록 다공질 혹은 메쉬 형태의 전극 구조가 용이하며, 전극표면과 전해질 사이의 불필요한 화학반응이나 역 전자전달 반응(Back electron transfer reaction)과 같은 셀 성능을 저하시키는 요인에 대한 대책이 요구된다[8]. 구체적인 해결방안으로써, 다공질 혹은 메쉬 구

조의 금속전극을 도입하거나[9, 10], 전극표면에 산화물 층을 형성시켜 주위의 전해질로부터 전자가 유입되는 것을 차단하는 방안 등이 모색되고 있다[11]. 하지만 금속과 산화물 박막 간의 열팽창 계수의 차로 인한 계면 결합력 저하, 전자와 정공의 효율적 전송을 위한 일함수(Work function) 고려 등, 여전히 해결해야 할 요소가 많아서, 아직 획기적인 성능 향상에는 도달하지 못하고 있다.

이 연구에서는 금속 메쉬 전극의 광전기화학 셀을 제작함에 있어서, 셀 내의 전하전송 효율을 높이기 위해 금속전극 표면에 TiO_2 와 SnO_2 의 산화물 층을 형성시키는 방안에 대해 검토하였다. 다양한 공정조건에서 제작된 셀의 광전변환 효율과 임피던스 특성을 조사하여 셀 성능을 향상시키기 위한 최적의 전극구조에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 금속전극 및 산화물 코팅막의 선정

먼저 광전기화학 셀의 제작에 메쉬 구조의 금속전극을 사용하였다. 금속의 구부러짐으로 인한 전극 간의 단락을 방지하기 위해 멤브레인(Membrane)을 전극 사이에 삽입하였다. 표 1은 실험에서 사용 한 스테인레스 메쉬(SUS mesh)와 멤브레인 필터의 사양을 나타낸다. 금속전극을 도입할 때 고려할 사항은 금속의 부식과 높은 전도도이다. 금속전극은 산화물 전극에 비해 전도도가 너무 좋아서 셀 내의 광전변환 과정에서 발생된 전자가 원래의 이동경로에서 벗어나 주변의 금속전극으로 소멸되면서 효율이 저하될 수 있다. 이를 보완하기 위해 금속 표면을 산화물로써 코팅하였다. 코팅재료로써 $\text{TiO}_2(3.2\text{eV})$, $\text{WO}_3(2.8\text{eV})$, $\text{SnO}_2(3.5\text{eV})$ 와 $\text{ZnO}(3.2\text{eV})$ 등이 검토되었으며, 팔호 안의 값들은 해당 산화물의 밴드 갭 에너지(E_g)이다. 일반적인 광촉매 조건에 해

* 준 회 원 : 경성대학교 대학원 전기공학과 석사과정

** 정 회 원 : 한국에너지기술연구원 태양광연구단 책임연구원 · 공박

† 교신저자, 정회원 : 경성대학교 전기전자공학과 부교수 · 공박
E-mail : ymsung@ks.ac.kr

접수일자 : 2010년 12월 20일

최종완료 : 2011년 2월 17일

당하는 산화, 환원에너지 전위가 밴드 갭 영역 내에 존재해야 한다는 것과 장시간 광반응 중에서도 안정되어야 한다는 관점에서, TiO_2 와 SnO_2 가 광화학적 부식에 안정된 재료라는 장점이 있다. 따라서 이 실험에서는 금속전극과 산화물 코팅막 재료로써 다양한 메쉬 번호의 스테인레스 메쉬와 SnO_2 , TiO_2 를 각각 선정하여 셀을 제작하였다.

표 1 금속 메쉬 전극 및 멤브레인 재료

Table 1 Metal mesh electrode and membrane material.

금속 메쉬 Membrane filter	스테인레스 스틸	
	Polymer 규격	PTFE 0.1 μ m 293mm 10/PK

2.2 셀 제작

금속 메쉬 전극기반의 광전기화학 셀은 햇빛에 감응하는 광 전극, 전해질에 전자를 전달해주는 상대전극, 염료를 환원시켜주는 전해질로 구성된다. 광 전극은 금속 메쉬 전극에 나노 TiO_2 페이스트를 코팅하여 열처리 한 후 염료를 흡착시켜 제조하였다. 그림 1은 산화막 코팅을 하지 않은 금속 메쉬 전극의 제조공정을 나타낸다. 먼저, 스테인레스 메쉬 스크린의 면적을 35×48mm로 제작 후, 프린팅 면적을 0.5×2mm로 설정하였다. 그 다음, 스테인레스 메쉬를 에탄올로 세척한 후, 금속 메쉬 전극의 일함수 준위를 높이기 위해 표면에 Ti 나노 페이스트를 12 μ m 두께로 스크린 프린팅하여, 450 $^{\circ}$ C에서 30분간 열처리하였다. 그 후, 상온의 암실에서 염료(N719) 용액에 40~60시간 동안 흡착시켰다.

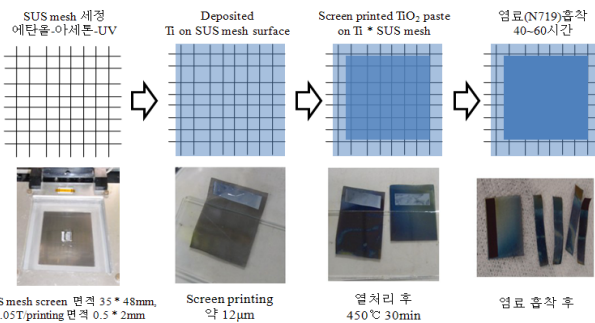


그림 1 금속 메쉬 전극 제조공정

Fig. 1 Metal-mesh electrode manufacturing process.

그림 2는 졸겔법에 의해 스테인레스 메쉬 표면에 TiO_2 와 SnO_2 의 산화물을 각각 코팅하는 실험과정을 나타낸다. 졸겔법을 이용한 TiO_2 의 제조공정은 먼저 Ti-isopropoxide 20ml와 2-Propanol 100ml를 출발 물질로 하여 약간의 온도를 가해 주면서 교반시킨다. 그 다음, 촉매 용액인 Ammonium Hydroxide(NH_4OH) 용액 (Samchun Pure Chem. Co., Ltd) 20ml를 한 방울 씩 떨어뜨려 용액을 졸 상태로 변화시킨다. 그리고 만들어진 물질에 금속 메쉬를 함께 넣고 교반시킨다. 이렇게 완성된 졸을 건조기를 사용하여 50 $^{\circ}$ C에서 10분간 건조시킨 후, 가열로에서 550 $^{\circ}$ C로 30분간 가열하여 완성한다. SnO_2 의 경우, $SnCl_2$ 와 2-Propanol에 약간의 열을 가해

교반시킨다. 그 후, H_2O 와 NH_4OH 수용액의 혼합물을 한 방울 씩 떨어뜨리면서 용액을 졸 상태로 만든다. 그리고 금속 메쉬를 넣고 졸 상태가 될 때까지 충분히 교반시킨다. TiO_2 와 함께 건조기에서 10분 동안 50 $^{\circ}$ C로 건조한 후, 다시 가열로를 사용하여 550 $^{\circ}$ C에서 30분간 가열하여 완성한다.

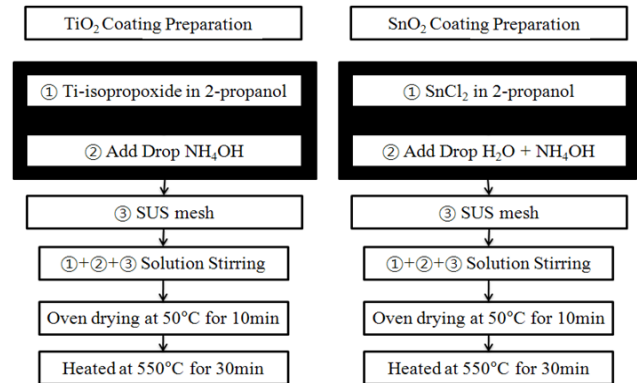


그림 2 TiO_2 와 SnO_2 산화막의 코팅 공정

Fig. 2 Process of TiO_2 and SnO_2 Coatings.

그림 3은 셀의 제조과정을 나타낸다. TiO_2 와 SnO_2 를 각각 코팅한 셀을 상온에서 건조시키고 가열로에서 열 처리를 한 후, 다시 상온에서 염료를 흡착시킨다. 그리고 멤브레인 필터 위에 코팅된 금속 메쉬를 삽입한 후, 결합시켜 에폭시로 밀봉한다. 밀봉된 셀에 전해질을 주입하고, 흡입구를 최종 밀봉함으로써 광전기화학 셀을 완성하였다.



그림 3 금속메쉬 전극 광전기화학 셀 제조과정

Fig. 3 Manufacturing process of metal mesh electrode photoelectrochemical cell.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 4는 메쉬 전극 제작에 사용된 스테인레스 500 메쉬와 635 메쉬의 SEM 사진이다. 그림 5는 메쉬 넘버에 따른 셀 효율의 측정 결과이며, 스테인레스 메쉬 넘버에 따른 전류-전압 특성을 비교할 수 있다. 단락 전류(J_{sc})의 경우, 500 메쉬일 때 4.3A였으나, 635 메쉬에서 5.7A로서 약 33%정도 증가하였다. 개방전압(V_{oc})의 경우, 500 메쉬일 때 0.62V였고, 635 메쉬일 때 0.65V로 증가하여, 635 메쉬를 전극으로 사용한 셀이 양호한 광전변환 성능을 보였다.

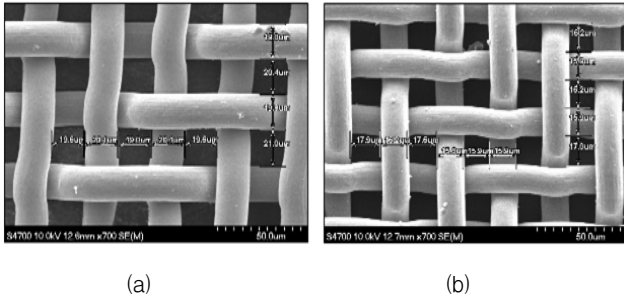


그림 4 스테인레스 메쉬 전극 (a) 500메쉬 (b) 635메쉬
 Fig. 4 Stainless steel mesh electrodes with (a) 500 mesh (b) 635 mesh.

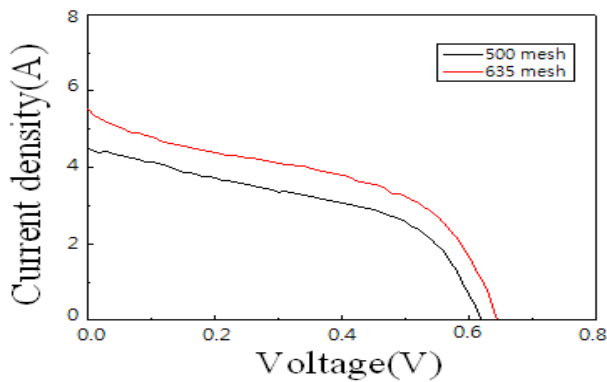


그림 5 스테인레스 메쉬 넘버에 따른 광전변환 특성
 Fig. 5 Photovoltaic characteristics of the cells with stainless steel mesh numbers.

한편, 전술한 바와 같이 금속전극 셀에서 스테인레스 메쉬 전극만을 사용하면 전해질과의 반응에 의해 금속표면이 부식되는 문제점과 금속의 높은 전도도로 인해 셀 내에서 발생된 광 전자가 본래의 경로를 이탈하여 인접 금속으로 흡수되는 경우가 발생하여 효율 저하의 원인으로 작용한다 [8]. 이를 보완하는 방안으로써 금속전극 표면에 TiO₂와 SnO₂를 코팅 처리하였으며, 각각의 처리 결과를 표 2와 표 3, 그리고 그림 6에 나타내었다. 먼저, 표 2는 Ti를 스퍼터링한 후, TiO₂를 여러 방법으로 코팅하여 제작한 셀의 광전변환 특성을 나타낸다. 표 2에서 TiO₂를 코팅하지 않은 경우 J_{sc}가 9.87 mA/cm²였고, TiO₂를 스크린프린팅한 경우 11.08 mA/cm²로 증가하였고, Dip-coating한 경우 11.64 mA/cm²의 가장 높은 J_{sc}를 얻었다. 여기서 Dip-coating이란 전극을 TiO₂용액에 함침 시켰다가 꺼내는 방법이며, 용액농도, 인출 속도 및 횟수 등을 조절하여 막 두께를 제어한다. 효율 (η)은 코팅을 하지 않은 경우 2.48%였으나, 스크린프린팅한 시료에서 2.89%로 나타났고, Dip-coating한 시료에서 3.00%로 가장 높게 나타났다. 이상의 결과로부터 TiO₂를 코팅하면 J_{sc}가 대체로 높게 나타나며, 그 중 Dip-coating법에 의한 시료에서 가장 높은 효율을 얻을 수 있었다.

표 2 TiO₂ 코팅 방법에 따른 광전변환 특성

Table 2 Photovoltaic characteristics of the cells with various TiO₂ coating methods.

TiO ₂ Coating	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	ff	η (%)
TiO ₂ -less	9.87	0.60	0.42	2.48
Dip-coating	11.64	0.61	0.42	3.00
Screen printing	11.08	0.62	0.42	2.89

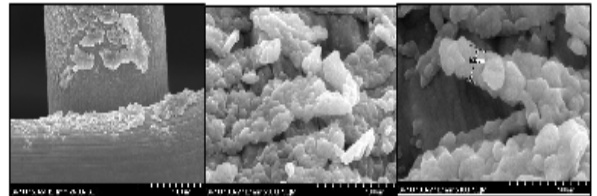


그림 6 TiO₂ 코팅된 스테인레스 메쉬 전극의 SEM사진
 Fig. 6 SEM images of TiO₂-coated stainless steel mesh electrodes.

표 3 SnO₂ 졸겔 반응 시간에 따른 효율 변화

Table 3 Photovoltaic characteristics with SnO₂ sol-gel reaction times.

Stirring Time(hrs)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	ff	η (%)
2.5	8.06	0.58	0.42	1.98
5	7.75	0.61	0.46	2.18
12	9.45	0.61	0.42	2.42
24	9.73	0.60	0.42	2.47

표 3은 SnO₂ 졸겔 반응시간에 따른 효율변화를 정리한 것이다. SnO₂를 코팅할 때 SnO₂의 졸겔 반응시간을 달리 하여 Stirring time에 따른 효율변화를 조사하였다. 2.5시간의 경우, J_{sc}가 8.06 mA/cm², 5시간일 경우, 7.75 mA/cm², 시간 간격을 대폭 늘려 12시간으로 하였을 경우, 9.45 mA/cm², 24시간일 경우, 9.17 mA/cm²로 반응시간이 길어질수록 J_{sc}가 대체로 감소하였으나, 장시간 반응시킬 경우 J_{sc}가 다시 증가하는 경향을 보였다. J_{sc}가 최고인 조건은 반응시간 24시간이었다. 한편, V_{oc}는 2.5시간을 제외하고는 대략 0.6V에 근접하였다. 형상인자 (ff)는 2.5시간, 12시간, 24시간 모두 0.42였으나, J_{sc}가 최하였던 5시간의 반응 시료에서 0.46으로 최대로 나타났다. η는 2.5시간에서 1.98%로 가장 낮았고, 5시간일 때 2.18%, 12시간에서 2.42%, 24시간의 반응결과 2.47%로 가장 높았다. 이상의 결과로부터 졸겔 반응시간이 길어짐에 따라 변환효율이 점점 개선되었고, TiO₂나 SnO₂층을 코팅하여 제작된 셀이 그렇지 않은 셀에 비해 높은 효율특성을 보였다. 이는 금속표면의 높은 전도성으로 인해 주위의 전해질로부터 역 전자 전류(Back transfer current)가 유입되어 광전변환에 기여하는 전자의 수가 그만큼 감소하면서 셀 효율이 저하되기 때문이다. 따라서 전극표면에 적절한 두께의 산화 막 층을 형성시킴으로써 역 전자 전류의 유입을 차단할 수 있고, 이로 인해 셀 효율을 향상시키는

효과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 금속전극 셀에서는 전극 간에 삽입한 멤브레인 필터가 작업 전극의 후면에 위치하게 되므로 활성영역이 제한되면서 J_{sc} 가 감소할 수 있는데 이에 대한 대처 방안도 강구할 필요가 있다.

4. 결 론

광전기화학 셀에서 금속전극을 사용하였을 때 금속의 부식 문제와 금속전극의 높은 전자 전도도로 인한 효율 저하의 문제점을 보완하기 위하여 스테인레스 금속에 TiO_2 와 SnO_2 층을 코팅하여 각각에 대한 광전변환 특성을 고찰하였다. TiO_2 의 경우, 코팅을 하지 않았을 때의 효율은 2.48%인데 비해 프린팅 기법으로 코팅하였을 경우 2.89%로 효율이 개선되었으며, Dip-coating한 방식에서 최대 효율 3%를 얻을 수 있었다. SnO_2 의 경우, 2.5시간에서부터 24시간까지 줄게 반응시간을 달리한 결과, 2.5시간일 때 1.98%였고, 12시간 후 2.47%, 24시간 처리한 경우에는 2.47%로 시간이 오래 될수록 효율이 향상되었다. 이상의 결과로부터 금속 전극표면에 적절한 두께의 산화막 층을 형성시킴으로써 역 전자 전류의 유입을 차단할 수 있게 되고 이로 인해 셀 효율이 향상되는 효과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.2010-0013541).

참 고 문 헌

[1] L.D. Partain, "Solar cells and Their Applications", John Wily Inc., 1995.
 [2] Michael Gratzel, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 8, pp. 171-185, 2000.
 [3] Michael Gratzel, "Review: Dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4, pp.145-153, 2003.
 [4] T. Kato and S. Hayase, "Quasi-Solid Dye Sensitized Solar Cell with Straight Ion Paths", J. Electrochem. Soc., Vol. 154, pp. B117-B121, 2007
 [5] Y. M. Sung and H. J. Kim, "Sputter deposition and surface treatment of TiO_2 films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma", Thin Solid Films, Vol. 515, pp.4996-4999, 2007.
 [6] Y. Kashiwa, Y. Yoshida and S. Hayase, "All-metal-electrode-type dye sensitized solar cells (transparent conductive oxide-less dye sensitized solar cell) consisting of thick and porous Ti electrode with straight pores", Applied Physics Letters, Vol. 92, 033308, 2008.
 [7] Doo-Hwan Kim, Jong-Hyun Heo, Dong-Joo Kwak, Youl-Moon Sung, "Synthesis of TCO-free Dye-sensitized Solar Cells with Nanoporous Ti Electrodes Using RF Magnetron Sputtering

Technology", Journal of Electrical Engineering & Technology, Vol. 5, pp.146-150, 2010.

[8] 김두환, 한치환, 성열문, "전기화학형 광전변환 셀의 고 효율 전해질 제작에 관한 실험적 고찰", 전기학회논문지, 60권, 1호, pp.100-104, 2011.
 [9] 팽성환, 김두환, 박민우, 성열문, "티타늄 메쉬 전극구조를 이용한 염료 태양전지 제작", 전기학회논문지, 58권, 12호, pp.2436-2440, 2009
 [10] Jong-Hyun Heo, Ki-Young Jung, Dong-Joo Kwak, Don-Kyu Lee, Youl-Moon Sung, "Fabrication of Titanium-Doped Indium Oxide Films for Dye-Sensitized Solar Cell Application Using Reactive RF Magnetron Sputter Method", IEEE Transaction on Plasma Science, Vol.37, No.8, 2009, 1586-1592.
 [11] Judy N. Hart et al., "TiO2 sol-gel blocking layers for dye-sensitized solar cells", Comptes Rendus Chimie, Vol. 9, pp.622-626, 2006.

저 자 소 개



한 치 환 (韓 治 煥)

1994년 고려대 화학과 졸업. 1996년 고려대 화학과 졸업(석사). 2001년 고려대 화학과 졸업(박사). 2002년~2003년 프랑스 보르도 1대학(박사후과정). 2003년~현재 한국에너지기술연구원 태양광연구단 책임연구원.

E-mail : hanchi@kier.re.kr



박 선 희 (朴 善 熙)

1988년 9월 14일생. 2010년 경성대학교 전기전자공학과 졸업(학사). 현재 동대학교 대학원 전기전자공학과 석사과정.

관심분야: 광전기화학셀

Tel & Fax : 051-624-5980

E-mail : opallios5030@naver.com



성 열 문 (成 烈 汶)

1966년 11월 2일생. 1992. 2. 부산대학교 전기공학과 졸업(학사). 1994. 2. 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996. 8. 동대학교 대학원 졸업(공학박사). 1998. 7. 일본 Kyushu 대학 Post-doc. 연구원. 1999. 7. Kyushu 대학 조수. 2006. 2. Miyazaki

대학 전기전자공학과 조교수. 현재 경성대학교 전기공학과 부교수. 관심분야: 광전변환 및 발광소자.

Tel : 051-663-4777

Fax : 051-624-5980

E-mail : ymsung@ks.ac.kr