

티타늄이 증착된 유리를 사용한 FTO-less 염료감응형 태양전지에 관한 연구

A Study on FTO-less Dye Sensitized Solar Cell with Ti Deposited Glass

박 송 이* · 서 현 웅* · 손 민 규* · 김 수 경* · 홍 나 영* · 송 정 윤* · 프라바카르* · 김 희 제†
(Songyi Park · Hyunwoong Seo · Min-Kyu Son · Soo-Kyoung Kim · Na-Yeong Hong ·
Jeong-Yun Song · Kandasamy Prabakar · Hee-Je Kim)

Abstract - Dye-sensitized solar cells (DSCs) have taken much attention due to their low cost and easy fabrication method compare to silicon solar cells. But research on cost effective DSC is prerequisite for commercialization. Fluorine doped tin oxide (FTO) which have been commonly used for electrode substrate as electron collector occupied most percentage of manufacturing cost. Therefore we studied FTO-less DSC using sputtered Ti deposited glass as photoelectrode instead of FTO to reduce manufacturing cost. Ti films sputtered on the glass for different time, 5 to 20 minutes with decreasing sheet resistance as deposition time increases. A light source illuminated to counter electrode in order to overcome opaque Ti films. The efficiency of DSC (Ti20) made Ti sputtered glass for 20 min as photoelectrode was 5.87%. There are no significant difference with conventional cell despite lower manufacturing cost.

Key Words : Dye-sensitized solar cell, FTO less, Ti deposited glass, DC sputtering deposition

1. 서 론

염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cell, DSC)는 1991년 스위스 로잔 공과 대학 (Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, EPFL)의 마이클 그라첼(Michael Graetzel) 교수가 식물의 광합성의 원리를 이용하여 개발한 광화학 전지이다[1]. DSC는 염료에서 빛에너지를 받아 전자가 여기된 전자가 산화물 반도체인 TiO_2 로 주입되고 음극으로 확산되어 부하를 통해 흘러 양극으로 이동 후 전해질의 산화 환원반응을 통해 순환함으로써 동작한다[2]. 이렇게 일반적인 실리콘 태양전지와 다른 동작원리를 가진 DSC는 실리콘 태양전지에 비해 제조공정이 간단하고 제조단가가 낮기 때문에 기존의 실리콘 태양전지를 대체할 차세대 태양전지로 주목 받고 있다[3]. 그러나 DSC의 본격적인 상업화를 위해서 제조단가를 더욱 낮추어 가격경쟁력을 높이는 연구가 반드시 필요하다.

DSC는 투명 전도성 산화물(Transparent conducting oxide, TCO)위에 염료를 흡착한 TiO_2 박막으로 이루어진 광전극과 전해질, 그리고 촉매작용을 하는 백금(Pt)이 증착된 상대전극으로 구성되어 있다[4]. 일반적으로 광전극과 상대

전극 기판으로 이용되는 TCO는 Indium tin oxide (ITO)와 Fluorine doped tin oxide (FTO)가 사용되지만 ITO는 고온에서 저항이 크게 올라가는 단점이 있어 최근에는 고온에 안정적이고 저항이 작은 FTO 기판을 주로 사용한다. 하지만 FTO는 제조공정이 어려워 양산화가 힘들며 가격이 비싸기 때문에 광전극과 상대전극 모두 사용 하였을 때 DSC의 제조단가의 약 60%를 차지한다[5]. 이러한 요인으로 FTO기판이 DSC의 경쟁력 구축에 방해물이 되고 있어 이를 대체할 수 있는 저렴한 기판을 개발할 경우 DSC의 제조단가를 크게 줄일 수 있기 때문에 FTO 대체 기판연구가 활발히 진행되고 있다. FTO를 대체할 수 있는 물질 중 티타늄(Ti)은 지각 무게의 0.63%를 차지하는 9번째로 풍부한 금속으로 저렴하고 Pt에 비길 정도로 내부식성이 크다는 장점이 있으며 전도성도 우수하여 TCO 기판으로 적용 가능하다[6].

본 연구에서는 DSC의 가격경쟁력을 더욱 높이기 위하여 광전극에 사용하는 FTO대신 Ti를 증착한 유리를 사용하는 FTO-less DSC를 연구하였다. 직류 스퍼터링을 이용하여 유리기판 위에 균일하게 Ti를 증착시켰으며 5분에서 20분까지 스퍼터링 시간을 증가하며 FTO 보다 작은 면저항을 가지도록 제작하였고 불투명한 단점을 극복하기 위해서 상대전극으로 빛이 들어올 수 있도록 하였다. 그 결과 FTO를 광전극으로 사용한 기존의 DSC와 태양전지 성능을 비교하였을 때 Ti기판을 사용한 DSC의 효율이 5.87%로 크게 차이 나지 않았음을 확인하였으며, 이를 통해 Ti를 증착한 유리가 FTO 대신 충분히 광전극 기판으로 사용될 수 있음을 확인하였다.

* Dept. of Electronics and Electric Engineering, Pusan National University, Korea.

† Corresponding Author : Dept. of Electronics and Electrical Engineering, Pusan National University, Korea.

E-mail : heeje@pusan.ac.kr

Received : September 14, 2012; Accepted : January 18, 2013

2. 실험방법

2.1 광전극 제작

광전극은 FTO대신 Ti가 증착된 유리를 사용하였다. 증착 속도가 빠른 직류 스퍼터링으로 증착시간을 5분(Ti5), 10분(Ti10), 20분(Ti20)으로 바꾸며 유리위에 Ti를 증착시켰다. 스퍼터링 시 상온에서 파워는 100W, 압력은 25mTorr를 유지시켰다. 서로 다른 시간으로 Ti가 증착된 기판위에 TiO₂ paste (Ti-NanoxideHT/SP,Solaronix)를 active area 0.27cm²로 Doctor blade 방법으로 도포하고 450°C에서 30분 동안 소성 하여 다공성 TiO₂층을 형성하였다. 약 80°C까지 냉각시킨 광전극을 상온에서 0.2mM의 염료N-719 (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4-4'-dicarboxylato)ruthenium(II)-bis-tertabutylammonium,RuC₅₈H₈₆N₈O₈S₂)에 24시간동안 침지시켜 염료가 TiO₂에 흡착되게 하였고 99.9%에탄올(C₂H₅OH)에 10분간 침지시켜 염료 단분자층을 형성하였다. Ti기판의 성능을 비교 분석하기 위한 DSC의 광전극은 FTO (12.0Ω/sq, Hartford Glass Co. Inc.)를 기판으로 사용하였으며 이외에는 같은 방법으로 준비하였다.

2.2 상대전극 제작 및 DSC 완성

DSC의 상대전극은 전해질의 산화반응에 촉매작용을 하는 Pt를 기판 위에 증착 시켜 제조한다. Pt 증착법에는 Pt paste를 이용한 Doctor blade 방법, Pt solution(H₂PtCl₆)을 스프인 코팅하는 방법, Pt target을 스퍼터링 하는 방법 등이 있다. 이 방법들 중 Pt paste를 증착시키는 방법이 가장 투과도가 크기 때문에 Ti박막의 불투명성으로 인한 단점을 극복하기 위하여 사용하였다. 상대전극용 기판은 Ti를 증착한 유리대신 투명성을 위하여 FTO를 그대로 사용 하였다. 전해질을 삽입하기 위해 sand-blast로 구멍을 뚫은 FTO위에 Pt paste(Pt-Catalyst T/SP, Solaronix)를 Doctor blade 방법으로 도포한 후에 450°C에서 10분간 소성하여 상대전극을 제작하였다. 이렇게 완성된 광전극과 상대전극을 60μm두께의 실링지(SX 1170-60, Solaronix)를 이용해 100°C에서 접합한 후 전해질(0.5M LiI, 0.05M I₂, 0.5M 4-tertbutylpyridine in acetonitrile)을 주입하여 셀을 완성하였다.

2.3 측정

FTO와 Ti박막의 전도성을 비교하기 위해서 4-probe meter(RS8-1G, DASOL ENG Inc.)를 이용 하여 증착된 Ti의 면저항을 측정하고 surface profiler (ET-4000AK, Dong-II Techno Co. Ltd)를 이용하여 Ti박막 두께를 측정하였다. 스퍼터링 시간에 따른 DSC의 성능을 분석하고 Ti기판과 FTO 기판에 따른 DSC 특성 및 성능을 비교하기 위해 solar simulator(Model2400, Keithley Instruments Inc)를 이용하여 1 sun (100mW/cm²)에서 제작된 DSC의 성능을 측정 하였으며 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS, SP-150, Bio Logic Science Inc.)를 이용하여 500kHz~100mHz의 주파수 범위로 DSC의 내부 임피던스를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 분석

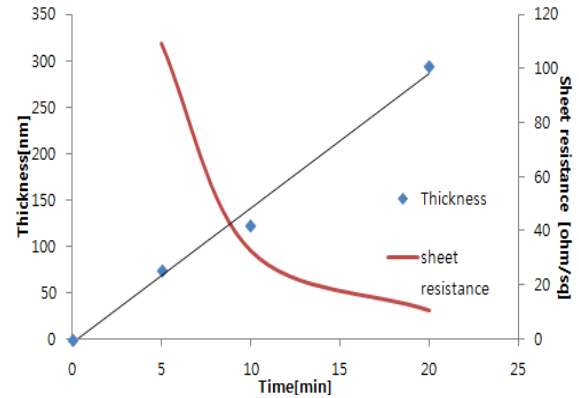


그림 1 스퍼터링 시간에 따른 Ti박막 두께와 면저항

Fig. 1 Thickness and sheet resistance of Ti layer in difference sputtering times

표 1 스퍼터링 시간에 따른 두께와 면저항

Table 1 Thickness and sheet resistance of Ti layer in difference sputtering times

시간	두께(nm)	면저항(Ω/sq)
5분	74.2	109.3
10분	122.7	32.52
20분	294.6	10.35

그림 1은 유리기판 위에 증착한 Ti박막의 두께와 면저항을 스퍼터링 시간에 따라 측정하여 나타낸 결과이며 표 1은 수행한 분석 결과를 수치로 나타낸 것이다. 그림 1의 직선 그래프에서 시간이 늘어남에 따라 두께가 74.2nm에서 294.6nm로 1분에 14.8nm씩 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이와 더불어 그림 1의 곡선 그래프를 통하여 증착 시간이 증가할수록 면저항이 109.3에서 10.35Ω/sq로 지수 함수적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그 이유는 스퍼터링 시간의 증가로 증착된 두께가 증가할수록 Ti의 입자 크기가 커져 전기 전도성이 증가하였기 때문이다. 스퍼터링을 20분 동안 하였을 때 Ti유리의 저항이 10.35Ω/sq으로 FTO의 면저항인 12.0Ω/sq보다 낮게 제작 되었다.

그림 2는 FTO를 사용한 DSC(FTO)와 스퍼터링 시간을 5분(Ti5), 10분(Ti10), 20분(Ti20)으로 조절 하여 증착시킨 Ti기판을 사용한 DSC의 J-V 그래프를 나타내고 표 2는 DSC의 광전특성인 전류밀도(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), FF(Fill Factor), 효율(η)을 정리하여 나타낸 것이다. Ti기판을 사용한 DSC는 Ti의 증착시간이 늘어날수록 J_{sc}와 FF가 증가하여 효율이 증가하는 경향을 보인다. 이 중에서 Ti20의 전류밀도가 가장 큰데 그 이유는 기판 저항이 감소하여 전자 수집능력이 향상되었기 때문이다. FTO를 사용한 셀의 효율이 5.94%로 가장 높지만 Ti20도 5.87%로 비슷한 효율을 보인다. FTO기판을 광전극으로 사용한 셀과 비교할 때 Ti를 스퍼터링 한 기판을 광전극으로 사용한 셀은 불투명하여 상대전극으로 빛을 통과시키기 때문에 광전극으로 가는 빛의

세기가 감소하여 전류밀도가 감소한 것으로 보인다. Ti박막을 사용한 셀은 5분 스퍼터링한 셀인 Ti5를 제외하면 FF도 증가하였는데 그 이유는 EIS 결과를 통하여 분석 하였다.

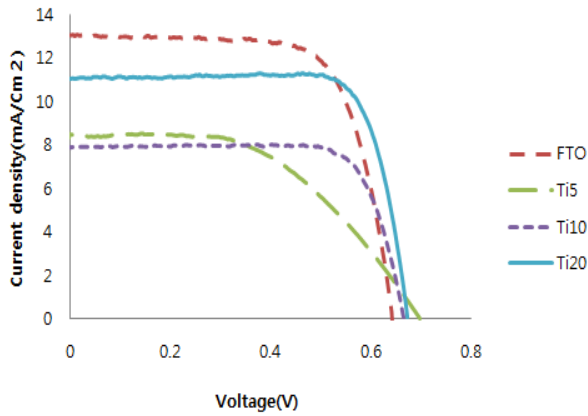


그림 2 스퍼터링 시간에 따른 DSC의 J-V Curve
 Fig. 2 The J-V characteristic curve of DSCs in difference sputtering times

표 2 스퍼터링 시간에 따른 DSC 특성
 Table 2 The photovoltaic characteristic of DSCs in difference sputtering times

Cell	시간 (분)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
FTO	0	13.31	0.64	0.70	5.94
Ti5	5	8.531	0.70	0.51	3.00
Ti10	10	8.080	0.66	0.76	4.06
Ti20	20	11.34	0.67	0.77	5.87

그림 3과 표 3은 광전극에 FTO기판을 사용한 DSC와 Ti기판을 사용한 DSC의 내부 임피던스를 측정된 결과이다. EIS에는 R_h , R_1 , R_2 , Series Resistance가 있으며 R_h 는 TCO의 저항, R_1 은 Pt 상대전극의 저항, R_2 는 TiO_2 /dye/electrolyte 계면의 저항을 나타내고 Series Resistance는 R_h 와 R_1 의 합으로 구할 수 있다[7]. R_h 의 결과는 표 1에서 나온 기판의 면저항 결과와 비슷하였지만 높은 온도의 소성으로 약간의 오차가 발생하였다. R_1 의 값은 같은 조건의 상대전극을 사용하였기 때문에 거의 비슷하였고, R_2 의 값도 TiO_2 /dye/electrolyte의 조건이 동일하여 Ti5를 제외하고는 비슷한 수치의 결과가 나왔다. 면저항이 100보다 큰기판을 사용한 Ti5의 경우 기판의 전도성이 너무 좋지 않아 전자 이동도가 많이 감소하여 R_2 값이 많이 크게 나온 것으로 보인다. Series Resistance는 R_h 의 변화에 따라 변하였으며 Ti의 스퍼터링 시간이 증가하여 TCO 저항이 줄어들수록 작아짐을 확인하였다. 일반적으로 태양전지의 특성 중 FF는 Series Resistance와 반비례한다[8]. 표 2의 FF와 Series Resistance의 결과를 비교해보면 Ti5의 Series Resistance가 122.5Ω으

로 가장 커 FF도 0.50으로 가장 작은 것을 확인할 수 있다. 또한 Ti 증착시간이 증가 할수록 Series resistance가 감소하였으며 FF도 증가하였다. 셀FTO와 셀Ti20을 비교해보면 셀FTO의 Series Resistance가 약간 크지만 FF는 0.7으로 셀Ti10보다도 작은 값을 보인다. 이것은 Ti를 증착시킨 기판을 사용한 DSC보다 셀FTO의 전류밀도가 13.31mA/cm²으로 커서 더 큰 FF를 가지려면 Ti20보다 더 작은 Series Resistance가 필요하기 때문이다. 종합적으로 20분동안 스퍼터링 한 Ti박막을 가진 DSC가 가장 높은 효율을 나타남을 확인할 수 있었으며 이는 일반적으로 FTO를 사용하는 DSC와 비교하였을 때 거의 비슷한 효율을 가짐을 확인할 수 있었다.

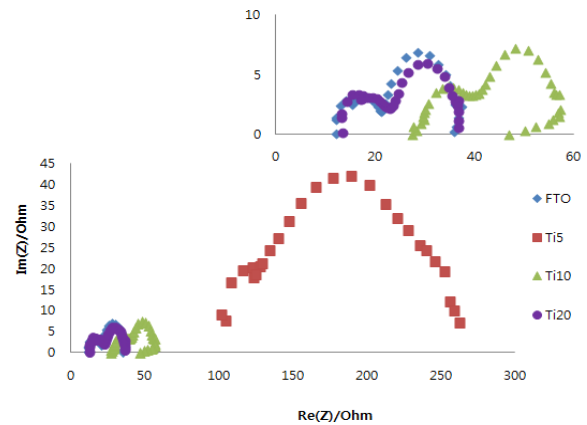


그림 3 스퍼터링 시간에 따른 DSC의 내부 임피던스 분석
 Fig. 3 The internal resistance characteristic of DSCs in difference sputtering times

표 3 스퍼터링 시간에 따른 DSC 등가회로 저항
 Table 3 The equivalent circuit resistance of DSCs in difference sputtering times

Cell	시간 (분)	R_h (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	Series Resistance(Ω)
FTO	0	12.97	14.49	7.78	27.46
Ti5	5	109.3	13.18	110.5	122.48
Ti10	10	29.12	14.95	10.41	44.07
Ti20	20	14.16	13.11	8.356	27.27

4. 결 론

본 연구에서는 DSC의 가격 경쟁력을 높이기 위해 제작 원가에서 가장 높은 비율을 차지하는 FTO기판 대신 직류 스퍼터링으로 Ti가 증착된 유리를 사용한 FTO-less 염료감응형 태양전지를 제작하여 그 특성을 살펴보았다. 스퍼터링 시간을 5분, 10분, 20분으로 바꾸며 Ti박막 증착 두께를 조절 한 결과 시간이 늘어날수록 두께가 74.2nm에서 294.6nm까지 선형적으로 증가하였으며 이에 따라 기판의 면저항이

109.3 Ω /sq에서 10.35 Ω /sq으로 지수 함수적으로 감소하였다. DSC의 광전변환 특성을 측정된 결과, 20분 동안 스퍼터링하여 294.6nm의 Ti 박막 두께를 가진 기판을 적용한 DSC는 개방전압이 0.67V, FF가 0.77, 전류밀도가 11.34mA/cm²으로 가장 향상된 성능을 보였다. 그 효율은 5.87%로 FTO를 사용한 기본 셀 효율인 5.94%와 비슷한 결과를 나타내었다. 이를 통해 스퍼터링으로 Ti를 증착한 유리가 FTO대신 충분히 광전극 기판으로 사용될 수 있음을 확인할 수 있었으며 DSC의 효율 감소 없이 FTO 사용을 줄임으로써 가격 경쟁력 측면에서 유리하게 작용함을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 20110001295).

References

- [1] B.O'Regan, M. Grätzel, "A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", Nature, 353,737, 1991
- [2] Nam-Gyu Park, Kyungkon Kim, "Transparent solar cells based on dye-sensitized nanocrystalline semiconductors", Phys. Stat. Sol.(a), 205, 1895, 2008
- [3] M. Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164, 3, 2004
- [4] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4, 145, 2003
- [5] Xiaoming Fang, Tingli Ma, Morito Akiyama, Guoqing Guan, Shuji Tsunematsu, Eiichi Abe, "Flexible counter electrodes based on metal sheet and polymer film for dye-sensitized solar cells", Thin Solid Films, 472, 242, 2005
- [6] H. B. Bomberger, H. A. Clampett Jr, "Titanium. Materials of Construction Review", Industrial and Engineering Chemistry, 52, 886, 1960
- [7] Naoki Koide, Ashraful Islam, Yasuo Chiba, Liyuan Han, "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit", Journal of Photochemistry and Photobiology A:chemistry, 182, 296, 2006
- [8] Yasuo Chiba, Ashraful Islam, Yuki Watanabe, Ryoichi Komiya, Naoki Koide, Liyuan Han, "Dye-sensitized Solar Cells with conversion efficiency of 11%", Japanese Journal of Applied Physics, 45, 638, 2006

저 자 소 개



박 송 이 (朴 송 이)

1989년 8월 16일생. 2012년 부산대학교 공과대학 전자전기공학부 졸업. 현재 부산대학교 대학원 전자전기공학과 석사과정 재학 중.



서 현 응 (徐 鉉 雄)

1980년 10월 25일생. 2006년 부산대학교 공과대학 전자전기통신공학부 졸업. 2008년 부산대학교 대학원 전자전기공학과 졸업(석사). 2011년 부산대학교 대학원 전자전기공학과 졸업(박사). 현재 규슈대학교 플라즈마 나노 계면공학 센터 조교수 재직 중.



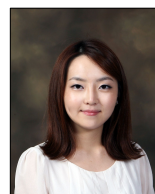
손 민 규 (孫 珉 圭)

1982년 6월 7일생. 2008년 부산대학교 공과대학 전자전기통신공학부 졸업. 2010년 부산대학교 대학원 전자전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자전기공학과 박사과정 재학 중.



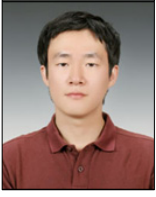
김 수 경 (金 壽 慶)

1998년 8월 8일생. 2009년 호주 Griffith University Visual Communication Design학과 졸업. 2012년 부산대학교 대학원 전자전기공학과 졸업(석사).



홍 나 영 (洪 那 營)

1988년 12월 21일생. 2011년 부산대학교 공과대학 전자전기공학부 졸업. 현재 부산대학교 대학원 전자전기공학과 석사과정 재학 중.



송 정 윤 (宋 政 倫)

1984년 11월 19일생. 2012년 울산대학교 물리학과 졸업. 현재 부산대학교 대학원 전자전기공학과 석사과정 재학 중.



KANDASAMY PRABAKAR

1973년 5월 20일생. 1993년 Manomanium Sundaranar Univ 물리학과 졸업. 1996년 Bharathiar Univ 물리학과 졸업(석사). 2002년 동 대학원 물리학과 졸업(박사). 현재 부산대학교 교수 재직 중.



김 희 제 (金 熙 濟)

1955년 10월 23일생. 1980년 부산대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1982년 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1990년 규슈대학교 대학원 에너지공학과 졸업(박사). 현재 부산대학교 전기공학과 교수 재직 중.