

저가의 Ti 박막이 증착된 유리 기판을 사용한 TCO-less 염료감응형 태양전지의 응용

정행윤^{1,2}, 기현철¹, 구할본^{2,a}

¹ 한국광기술원 광바이오연구센터

² 전남대학교 전기공학과

Fabrication of TCO-less Dye-sensitized Solar Cells by Using Low Cost Ti Layer Deposited Glass Substrate

Haeng-Yun Jung^{1,2}, Hyun-Chul Ki¹, and Hal-Bon Gu^{2,a}

¹ Photonic-Bio Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 500-779, Korea

² Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received October 17, 2014; Revised October 24, 2014; Accepted October 24, 2014)

Abstract: In this study, a transparent conductive oxide (TCO)-less dye-sensitized solar cells (DSSCs) was fabricated by using titanium (Ti) electrode to replace the Fluorine-doped tin oxide (FTO) for the reduction of manufacturing cost. Ti film was formed by electron beam evaporation method and the results showed the sheet resistance of Ti electrodes with a thickness of 500 nm similar to FTO. In case of power conversion efficiency (PCE), a DSSC with Ti electrodes showed a lower value than that with FTO by 0.38%. For the investigation of the difference, the DSSCs were measured and analyzed by using electrochemical impedance analyzer (EIS).

Keywords: Dye-sensitized solar cells, TCO-less, Sheet resistance

1. 서 론

염료감응형 태양전지는 식물의 광합성 원리를 이용한 태양전지로 금속산화물 표면에 염료를 흡착시켜 광전기 화학적 반응에 의해 전기를 생산하는 것을 기본으로 한다. 염료감응형 태양전지는 전도성 기판 위에 반도체가 코팅되어 있는 광전극의 표면에 흡착된 염료, 투명 전도성 기판 위에 백금 또는 카본 등을

코팅한 상대전극, 샌드위치 구조로 조립된 광전극과 상대전극 사이에 채워진 전해질로 구성되어 있다 [1].

염료감응형 태양전지는 1991년 스위스 로잔 공대의 Gratzel 연구팀에 의해 나노결정의 TiO_2 를 이용한 광전변환효율 7%가 보고되면서 알려졌다. 이후 1993년 빠르게 10% 효율을 달성하였다. 또한, 최근까지 세계 최고의 효율은 12% 정도이다 [2]. 많은 기업과 연구소에서 염료감응형 태양전지의 상용화를 위해 노력을 기울이고 있다. 그러나 염료감응 태양전지의 유효 면적이 증가함에 따른 효율 저하 및 투명 전도성 기판 가격 상승 등의 문제점을 갖고 있다 [3].

염료감응형 태양전지의 제작에는 두 장의 투명 전도성 기판이 필요하며, ITO (indium tin oxide)와

a. Corresponding author; hbg@chonnam.ac.kr

FTO (fluorine-doped tin oxide)가 사용되지만 ITO는 고온에서 인듐의 휘발로 인해 저항이 크게 올라가는 단점이 있어 고온에 안정적이고 저항이 낮은 FTO 기판을 주로 사용한다. 하지만 FTO 기판은 제조공정이 어려워 양산화가 힘들며 높은 가격 때문에 염료감응형 태양전지 제조단가의 전체 재료비 중 약 60%를 차지한다. 따라서 투명 전도성 기판을 대체하는 재료 및 구조의 연구가 필요하며, 문제점 해결을 위해 TCO-less 염료감응 태양전지의 구조가 활발히 연구 중이다 [4].

본 연구에서는 FTO를 대체할 수 있는 물질 중 저렴하고 전도성이 우수한 티타늄 (Ti)을 사용하였다 [5]. 글라스 위에 Ti 금속을 간단한 방법으로 형성하기 위해 전자빔 증착법 (electron-beam evaporation)을 사용하였다 [6]. 제작된 Ti 금속 전극과 상용화되고 있는 FTO 기판을 이용하여 염료감응형 태양전지를 제작하였고 전기화학적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 티타늄 증착

Ti를 증착하기 위해 소다라임 글라스를 두께 2.1 mm, 크기는 150×150 mm로 진행하였다. Ti 증착 시 챔버 내의 진공장비의 진공도 1×10^{-6} Torr 이하를 유지하도록 하였고, 증착 속도는 $2 \text{ \AA}/\text{sec}$ 로 유지하였다. Ti 증착 두께는 300, 500, 700 및 900 nm로 증착하였으며, 1.3×1.5 mm로 절단하여 사용하였다.

본 실험에서는 증착하고자 하는 Ti 박막 두께를 기준으로 각 시료를 명기하였다. 예를 들어 Ti 박막 두께를 300 nm로 증착하고자 하여 Ti300으로 명기하였다.

2.2 티타니아 나노 분말 합성 및 페이스트 제조

본 연구에서 사용된 티타니아 나노 분말은 졸-겔 방법을 이용하여 합성하였다. 출발물질로는 TTIP (titanium tetra-isopropoxide, Aldrich)와 증류수를 이용하였으며, HCl (hydrochloric acid, Aldrich)은 촉매로서, TBAOH (tetrabutylammonium hydroxide, Aldrich)는 촉매와 분산제로 사용하였다.

우선 1 L의 증류수에 147 ml의 TTIP를 첨가하고 50°C로 설정한 반응조를 사용하여 300 rpm에서 1시

간 동안 교반하였고, 1시간 후 0.05 M의 HCl과 0.0025 M의 TBAOH를 첨가하여 45시간 동안 혼합하였다. 혼합된 용액은 120°C의 공기 분위기에서 28시간 동안 건조하여 TiO_2 분말을 얻었다.

염료감응형 태양전지의 광전극은 합성한 TiO_2 분말 2 g과 증류수 7 ml, 증점제인 AA (acetylacetone, Aldrich) 0.68 ml 및 바인더인 HPC (hydroxypropyl cellulose, Aldrich) 0.6 g을 사용하였고 페이스트 믹서 (PDM-300, DAE HWA TECH, Korea)를 이용하여 1,250 rpm으로 3시간 동안 혼합하여 제조하였다.

2.3 염료감응형 태양전지 제작

Ti 금속 전극의 투명전도성 기판 적용 가능성을 확인하기 위하여 투명 전도성 기판 FTO (8 Ωsq , Pilkington)와 Ti 금속 전극을 이용한 염료감응형 태양전지를 제작하여 전기화학적 특성을 비교 관찰하였다. 제조한 TiO_2 페이스트를 닥터블레이드 방법을 이용하여 0.25 cm^2 의 크기로 투명 전도성 기판 FTO와 제작된 Ti 금속 전극에 코팅하고 450°C에서 30분 동안 열처리하였다.

열처리하여 얻어진 TiO_2 박막은 solaronix의 N719 (Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) bis (Tetrabutyl ammonium)) 염료를 에탄올 용매에 0.5 M로 제조한 후 4시간 동안 침지시켜 염료를 흡착하여 광전극을 제작하였다.

상대전극은 백금 촉매 졸 (Pt catalysts sol, Solaronix)을 광전극 제작 시 사용한 닥터블레이드 방법으로 전도성 기판에 코팅하여 450°C에서 30분 동안 열처리하여 제작하였다. 광전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하였고, 그 사이에 I/I3⁻의 산화/환원 종으로 3-MPN (3-methoxy propionitrile, WaKo) 10 ml 용매에 LiI (lithium iodide, Aldrich), I₂ (iodine, Aldrich), DMP II (1,2-dimethyl-3-n-propylimidazolium iodide, Solaronix) 및 4-TBP (4-tert-butyl pyridine, Aldrich)을 각각 0.5, 0.05, 0.6 및 0.5 M의 비율로 하여 12시간 동안 교반하여 용해시킨 전해질을 주입하여 염료감응형 태양전지 단위 셀을 제작하였다.

2.4 분석 방법

투명 전도성 기판 FTO와 Ti 금속 전극의 단면은 주사 전자현미경 (S-4700, Hitachi, Japan)을 통해 분석되었다.

투명 전도성 기판 FTO와 Ti 금속 전극의 면저항과 표면거칠기 특성을 각각 면저항 측정기 (CMT-SR2000, JANDEL, U.K.), 원자현미경 (XE-200, PSIA Corp., USA)으로 측정하였다. 제작된 염료감응 태양전지는 내부 저항을 관찰하기 위하여 임피던스 분석기 (ZAHNER IM6, Germany)를 이용하였고 측정 조건은 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz의 주파수 영역에서 5 mV의 진폭으로 측정하였다.

염료감응 태양전지의 전기적 특성인 개방전압 (Voc), 전류밀도 (Jsc), 충전율 (FF) 및 광전변환효율 (η)의 측정은 1,000 W Xenon 램프와 AM 1.5 G 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템 (Polaronix K300, McScience, Korea)을 사용하여 측정하였다. 빛의 조사 방향은 Ti 금속 전극 방향으로 빛이 투과되지 않기 때문에 상대전극 방향으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

유리 기판 위에 증착된 Ti 전극 두께를 알아보고자 단면 FE-SEM을 그림 1에 나타내었다. 그림 1의 (a), (b), (c) 및 (d)는 유리 기판 위에 증착된 Ti 전극의 두께에 따른 단면이다. 두께는 각각 약 286, 520, 713 및 917 nm의 두께를 나타냈으며, Ti 금속 전극이 균일하게 증착됨을 확인할 수 있었다.

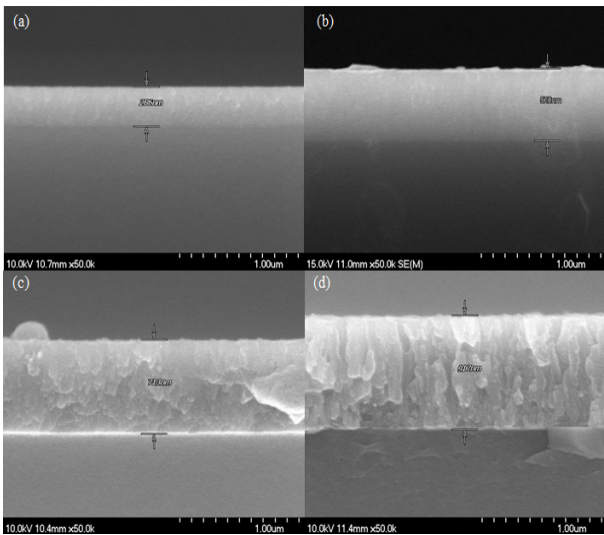


Fig. 1. FE-SEM images of cross section of the Ti thickness deposited (a) 300, (b) 500, (c) 700, and (d) 900 nm.

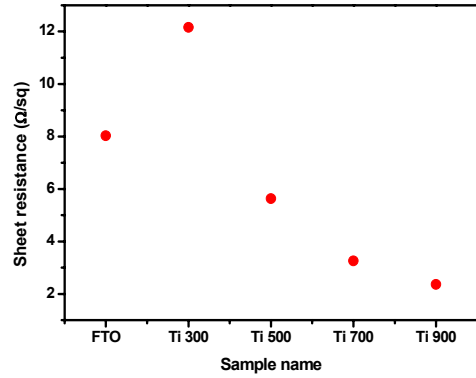


Fig. 2. The sheet resistance of FTO and Ti-electrode as a deposition thickness.

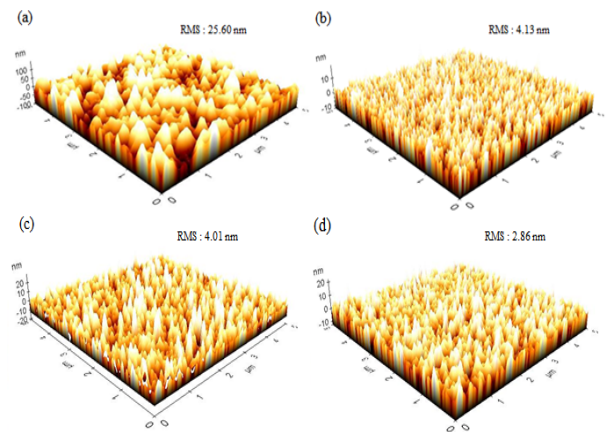


Fig. 3. AFM results of (a) FTO, (b) Ti500, (c) Ti700, and (d) Ti900.

투명 전도성 기판 FTO와 Ti 금속 전극의 면저항 특성을 그림 2에 나타내었다. 투명 전도성 기판 FTO와 Ti전극 Ti300, Ti500, Ti700 및 Ti900의 면저항은 각각 8.02, 12.15, 5.63, 3.25 및 2.36 Ω /sq로 나타내었다. Ti 증착 두께가 증가할수록 면저항이 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 일반적으로 금속 박막의 표면저항은 비저항에 비례하고 박막 두께에 반비례한다. 따라서 Ti의 증착 두께가 두꺼워 질수록 저항이 낮아지는 것이다. 이 결과로 본 연구에서는 FTO의 면저항과 가장 근접한 Ti500을 광전극으로 사용하였고, 염료감응형 태양전지 단위 셀로 제작하여 그 특성을 비교 분석하였다.

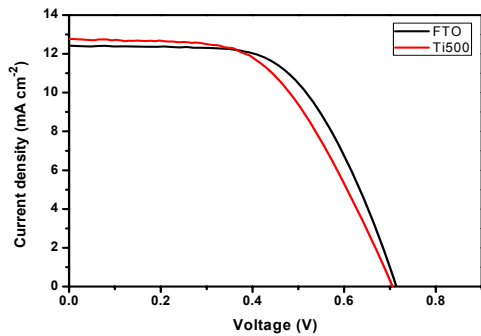


Fig. 4. Photocurrent density-voltage characteristics of DSSCs.

Table 1. Photovoltaic parameters of DSSCs.

| Sample name | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA cm ⁻²) | Fill Factor (%) | Efficiency (%) |
|-------------|--------------|---------------------------------|-----------------|----------------|
| FTO | 0.713 | 12.41 | 59.39 | 5.26 |
| Ti500 | 0.705 | 12.77 | 54.24 | 4.88 |

투명 전도성 기판 FTO와 Ti500 금속 전극의 표면 거칠기 특성을 그림 3에 나타내었다. 전도성 기판인 (a) FTO는 평균 표면거칠기가 25.60 nm로 측정되었다. (b), (c) 및 (d)는 유리 기판 위에 증착된 Ti500, Ti700 및 Ti900의 평균 표면거칠기는 각각 4.13, 4.01 및 2.86 nm로 측정되었다. Ti 금속 전극의 낮은 평균 표면거칠기는 광전극으로 사용되는 TiO₂와 접착력이 저하될 수 있으며, 그에 따라 염료감응형 태양전지의 효율 특성을 감소시킬 수 있다.

투명 전도성 기판 FTO와 Ti500 금속 전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 성능을 비교, 고찰하기 위해 전압-전류 곡선을 그림 4에 나타내었고, 표 1은 측정된 값을 정리하여 나타내었다.

투명 전도성 기판인 FTO는 V_{oc} 0.713 V, J_{sc} 12.41 mA cm⁻², fill factor 59.39%, efficiency 5.26%를 나타내었다. Ti500 금속 전극은 V_{oc} 0.705 V, J_{sc} 12.77 mA cm⁻², fill factor 54.24%, efficiency 4.88%를 나타내었고, FTO 보다 광전변환효율이 감소하는 것을 확인하였다. 일반적으로 태양전지 내부의 직렬 저항은 전해질의 저항, TiO₂ 광전극의 저항 및 상대전극의 저항으로 구성되며, 이 직렬 저항은 태양전지의 전류-전압 곡선의 곡선 인자에 직접적인 영향을 준다 [7]. 또한, 태양전지의 효율은 개방전압, 단락전

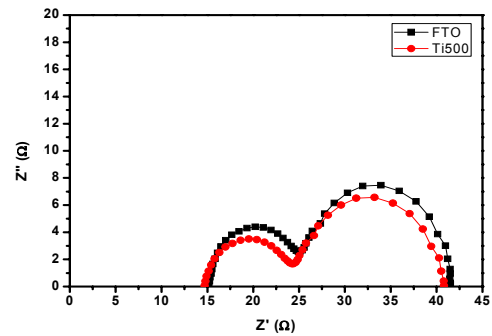


Fig. 5. EISs of DSSCs made with FTO and Ti-electrode.

Table 2. EISs parameters of DSSCs for on the FTO and Ti-electrode.

| Sample name | R_s (Ω) | R_1 (Ω) | R_2 (Ω) |
|-------------|-----------|-----------|-----------|
| FTO | 15.16 | 9.94 | 16.32 |
| Ti500 | 14.31 | 11.35 | 17.21 |

류밀도, 곡선인자에 비례한다 [8]. 따라서 Ti 금속 전극의 면저항이 FTO 보다 낮았기 때문에 직렬 저항의 감소로 광전변환효율 또한 증가할 것으로 예상하였으나 반대되는 결과가 나왔다. 이에 따른 명확한 원인을 알아보기 위해 EIS 측정을 실시하였다.

투명 전도성 기판 FTO와 Ti 금속 전극을 이용하여 제작된 염료감응형 태양전지의 계면 특성 변화를 알아보기 위해 임피던스를 측정하였다. 전도성 기판과 Ti 금속 전극의 임피던스 나이퀴스트 선도를 그림 5에 나타내었고, 표 2에 측정된 값을 정리하여 나타내었다. 일반적으로 나이퀴스트 선도에서는 전도성 기판의 면저항에 주로 영향을 받는 (R_s), Pt 상대전극/전해질 사이에 발생하는 전하이동 (R_1) 및 광전극/염료/전해질 사이의 계면 저항 (R_2)을 나타낸다 [9].

또한, 나이퀴스트 선도에서 R_1 의 경우 상대전극과 전해질 사이의 전하이동 저항으로 알려져 있지만, 전도성 기판과 TiO₂와의 접착력에 대한 영역으로 설명되어지기도 한다 [10]. 투명 전도성 기판 FTO와 Ti500 금속 전극의 R_s 저항은 각각 15.16 Ω과 14.31 Ω의 값을 얻었으며, 저항이 낮아지는 것을 확인하였다.

이 결과는 그림 2의 면저항 특성과 같은 경향을 확인하였다. R_1 저항은 투명 전도성 기판 FTO와 Ti500

금속 전극은 각각 9.95 Ω 과 11.35 Ω 의 값을 보여준다. 이는 위에서 서술한 바와 같이 작업 전극에 사용되는 전도성 기판인 Ti 금속 전극의 평균 표면거칠기가 FTO 기판보다 상대적으로 낮아 광전극으로 사용되는 TiO₂와 접촉력이 저하되어 저항이 증가한 것이다. 이로 인해 Ti 금속 전극을 사용하였을 때 광전변환효율이 낮아지는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 가격 경쟁력을 높이고 제작 단계에서 가장 높은 비율을 차지하는 투명 전도성 기판인 FTO를 대체하기 위하여 간단한 방법으로 전자빔 증착 장비를 사용하여 유리 기판 위에 Ti 금속 전극을 제작하였다. 제작된 Ti 금속 전극의 면저항 특성에서 FTO와 가장 근접한 면저항을 갖는 Ti 박막이 500 nm로 증착된 시료를 염료감응형 태양전지에 적용하여 그 특성을 비교 분석하였다.

Ti 박막의 면저항이 FTO 전극 보다 낮아 광전변환효율이 향상될 것으로 예상하였지만 광전변환효율은 4.88%로 FTO를 이용한 염료감응형 태양전지 광전변환효율 5.26%에 비해 0.38% 낮은 효율을 나타냈다. 그러나 광전변환효율의 차이가 크지 않고 면저항 특성을 향상시킴으로써 효율 문제는 해결할 수 있을 것으로 판단되며, 향후 Ti 계면 특성을 향상시키는 방법을 진행할 예정이다. 그리고 Ti 금속 전극을 이용함으로써 투명 전도성 기판인 FTO 대체 가능성을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- [2] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E.W.G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Science*, **334**, 629 (2011).
- [3] H. Greijer, L. Karlson, S. T. Lindquist, and A. Hagfeldt, *Renewable Energy*, **23**, 27 (2001).
- [4] X. Fang, T. Ma, M. Akiyama, G. Guan, S. Tsunematsu, and E. Abe, *Thin Solid Films*, **472**, 242 (2005).
- [5] H. B. Bomberger and H. A. Clampett Jr, *Industrial and Engineering Chemistry*, **52**, 886 (1960).
- [6] C. H. Park, J. Y. Choi, M. S. Choi, Y. K. Kim, and H. J. Lee, *Surface & Coatings Technology*, **197**, 223 (2005).
- [7] T. Ma, X. Fang, M. Akiyama, K. Inoue, H. Noma, and E. Abe, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **574**, 77 (2004).
- [8] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L638 (2006).
- [9] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, and L. Han, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **182**, 296 (2006).
- [10] T. Hoshikawa, M. Yamada, R. Kikuchi, and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E68 (2005).