

염료감응형 태양전지를 위한 산화물반도체 전극에 관한 연구

황현석^{1*}, 김형진²

¹서일대학교 전기과, ²구미전자정보기술원

A study on the Oxide Semiconductors electrodes for DSSC

Hyun Suk Hwang^{1*}, Hyung Jin Kim²

¹Dept. of Electrical Engineering, Seoil University

²Gumi Electronics and Information Technology Research Institute

요약 염료감응형 태양전지는 기존 실리콘 태양전지에 비하여 가격 경쟁력이 우수하고 안정성이 뛰어나다는 장점으로 인하여 다양한 연구가 진행되고 있으며, 특히 투명 전도막이 없는 염료감응형 태양전지에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 저가형 고효율 염료감응형 태양전지의 구현을 위하여 후막의 다공질 티타늄 전극을 제작하고 특성을 개량코자 하였다.

티타늄 전극의 특성을 평가하기 위하여 FESEM 및 J-V 특성을 평가하였다. 티타늄 전극의 두께를 50nm에서 200nm까지 증가시킨 결과 광전류 밀도의 급격한 변화없이 FF에 주로 영향을 미침을 알 수 있었으며, 티타늄 전극을 활용한 최적 효율의 염료감응형 태양전지의 조건은 150nm 임을 확인할 수 있었다.

Abstract Dye-sensitized solar cell(DSSC) has aroused intense interest owing to its competitive price and stabilized properties than Si based solar cells. Recently, many studies have been reported on the DSSC, especially development of a transparent conductive oxide-less dye-sensitized solar cell(TCO-less DSSC). In this paper, a thick and porous Ti electrode for low cost DSSC developed its properties.

To estimate the Ti electrode, the films are tested FESEM and J-V evaluation method. An increase in Ti thickness from 50 nm to 200 nm mainly affects the fill factor without noticeably changing the photocurrent density. It was confirmed that optimal DSSC efficiency was obtained at Ti 150 nm.

Keywords : Dye-sensitized solar cell, DSSC, Ti electrode, TCO-less, Sputtering, Ti-thickness

1. 서론

최근 전 세계적인 에너지 및 환경문제에 대한 관심으로 태양에너지, 풍력에너지, 지열에너지 등 신재생 에너지에 대한 연구 및 수요가 증가하고 있으며, 특히 태양전지에 관한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다[1,2].

일반적으로 태양전지는 구성하는 물질에 따라 반도체 접합 방식으로 실리콘이나 화합물 반도체의 무기물질을 이용하는 무기물 태양전지와 유기물질을 이용한 유기물 태양전지, 그리고 염료의 광전기화학현상을 이용한 염료 감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell, DSSC)로 분

류할 수 있다[2]. 실리콘계 태양전지는 가장 보편적으로 연구된 분야로 거의 이론적 한계점에 도달하였으며, 현재는 경제적 효과에 의해 화합물이나 다결정 또는 비정질 실리콘을 이용하여 생산비용이 적게드는 분야로 연구되는 실정이다. 하지만 오랜 기간동안 많은 연구가 진행되어 성능개선에 정체현상을 보이고 있는 실정이다. 이와 달리 염료감응형 태양전지는 특정 천연염료를 사용하여 화학적으로 흡착된 반도체 산화물 전극에 광을 조사함으로써 염료내에서의 전자의 여기, 전자의 주입 및 확산을 이용하여 전기에너지를 생산하는 기술이다. 1991년 스위스 EPEL의 미카엘 그라첼 교수가 처음 발표한

본 논문은 2013년도 서일대학교 학술연구비에 의해 연구되었음.

*Corresponding Author : Hyun Suk Hwang(Seoil University)

Tel: +82-2-490-7256 email: kонаe@seoil.ac.kr

Received June 10, 2015

Revised June 25, 2015

Accepted July 16, 2015

Published July 31, 2015

이후 현재 경제성, 다양한 색상의 구현, 유연하게 제작가능하다는 등의 장점으로 인하여 현재 많은 관심이 집중되고 있다[2,3].

염료감응형 태양전지에 대한 연구분야는 크게 에너지를 저장하고 전자의 여기를 생성하는 염료, 여기된 전자의 효과적 이동을 위한 나노구조물의 금속 산화물, 그리고 전자의 이동과 관련된 최적화된 전극 등에 대한 연구가 대표적으로 이루어지고 있으며, 저가형 고효율 염료감응형 태양전지의 구현을 위하여 전체 재료비중 60%를 차지하는 투명전도막(TCO layer)에 대한 문제를 해결하기 위한 TCO-less 염료감응형 태양전지에 대한 연구도 활발히 진행중에 있다[4-8].

본 연구에서는 TCO-less 염료감응형 태양전지를 개발하기 위하여 높은 전도성과 다공성 구조로 인하여 후보물질로써 다양한 연구가 진행되고 있는 Ti를 선정하여 후막의 다공질 Ti 전극을 스퍼터링 방법을 통하여 구현코자 하였으며, Ti 전극의 두께에 따른 막의 특성 및 전지의 효율을 측정함으로써 최적의 전극 두께를 선정코자 하였다.

2. 실험

본 연구에서는 TCO-less DSSC의 구현을 위하여 높은 전도성과 다공성으로 인하여 다양한 연구가 보고된 Ti 전극을 이용하여 구현코자 하였으며, Fig. 1의 구조로 DSSC를 제작하여 효율, 개방전압, 단락전류 등 제작한 염료감응형 태양전지의 성능을 평가하였다.

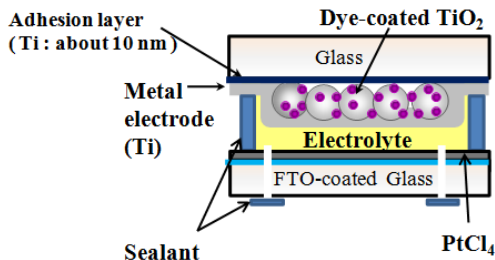


Fig. 1. Structure of Fabricated DSSC

제작방법은 Fig. 2와 같으며, 제작순서는 1. 투명전극이 없는 일반 유리기판위에 TiO₂와 기판의 접착력을 향상시키기 위하여 Ti 막을 10nm 스퍼터링한 후 TiO₂를

코팅하였다. (2) 열처리장비를 이용하여 전건조(100℃, 10분), 후열처리(600℃, 70분)을 실시하였다. (3) Ti 전극을 스퍼터링 방법에 의하여 증착하였으며, 두께별 특성을 파악하기 위하여 50, 100, 150, 200nm 두께로 증착하였으며 증착조건은 Table 1과 같다. (4) N719 염료를 사용하여 24시간 동안 TiO₂ 광전극에 흡착시켰다. 5. 상대전극의 제작을 위하여 FTO 기판에 전해질 주입을 위한 구멍을 형성 후 PtCl₄를 도포하고 450℃, 50분간 건조하였다. 6. 마지막으로 실링된 셀의 상대전극 홀로 전해액을 투입함으로써 DSSC를 제작하였다.

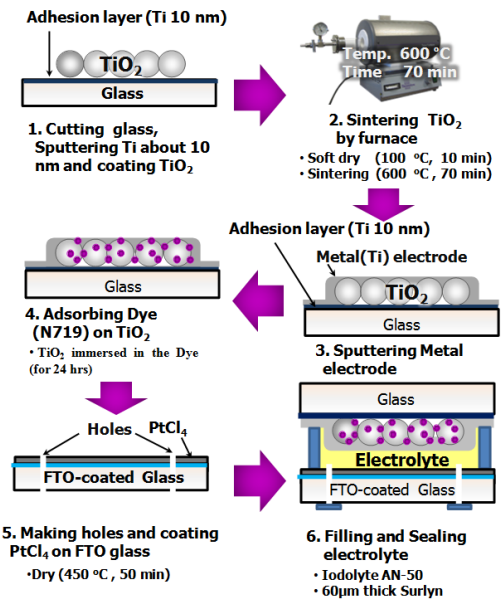


Fig. 2. Fabrication methods of TCO-less DSSC

Table 1. Sputtering conditions of Ti electrode

Substrate	Corning glass
Working Pressure	4 X 10 ⁻⁴ Torr
DC Power	100 W
Pre-deposited Ti (adhesion layer)	10 nm
Thickness	50, 100, 150, 200 nm
Substrate temp.	No heating

3. 결과 및 고찰

제작된 Ti 전극의 계면 및 표면상태를 측정하기 위하

여 FE-SEM을 사용하여 단면 상태와 표면 상태를 측정 한 결과 Fig. 3과 4의 결과를 얻었으며, Fig. 3의 단면 사진 결과 유리기판과 TiO₂의 접착력을 향상시키기 위하여 선 처리한 두께 10nm Ti 박막으로 인하여 두 막의 접착 상태가 양호하며, 150nm 두께의 Ti 전극도 형성되었음을 확인할 수 있었다.

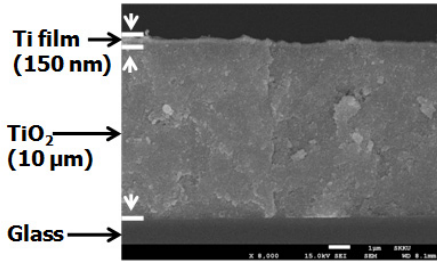


Fig. 3. FE-SEM image of cross section of the fabricated working electrode

Fig. 4는 Ti 전극의 두께에 따른 grain 크기의 변화를 나타내고 있으며, 기존 문헌에 보고된 바와 같이 전극의 두께가 두꺼워질수록 grain 크기는 성장함을 알 수 있었다. 또한 grain 크기는 전기전도도와 관계되며, 전극의 두께가 두꺼울수록 전기전도도는 향상 되는 것으로 보고 되고 있다[6].

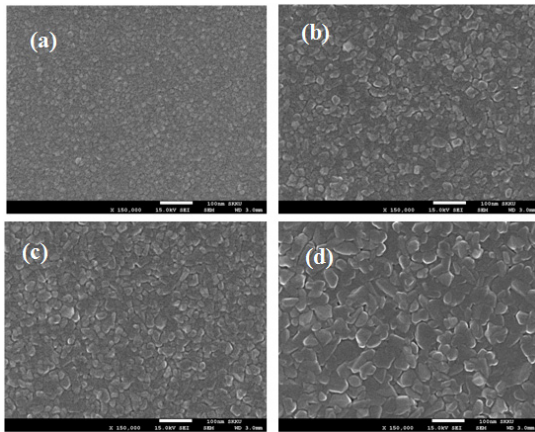


Fig. 4. FE-SEM surface images of Ti electrodes, thickness of (a) 50nm, (b) 100 nm, (c) 150 nm, (d) 200 nm

또한 제작된 TCO-less DSSC 셀의 특성을 측정하기 위하여 300W 제는 램프를 이용하여 AM-1.5 조건 (100mW/cm²)의 빛을 조사함으로써 전류밀도-전압 (current density-voltage, J-V) 특성을 관찰하였으며, 그

결과를 Fig. 5에 나타내었다. 태양전지의 특성은 소자의 개방전압(open circuit voltage, Voc), 단락전류(short circuit current, Jsc), 곡선인자(fill factor, FF)와 전환효율(conversion efficiency, CE) 등으로 나타내어질 수 있으며, Table 2는 Fig. 5의 결과로부터 계산되어진 각 셀의 특성을 나타내었다. 여기서 FF, PCE는 아래의 계산식에 의하여 계산되었다.

$$FF(\%) = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

$$PCE(\%) = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_i} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서, Vmax와 Jmax는 J-V 곡선에서 최대출력에서의 전압과 전류밀도를 의미하며, Pi는 조사된 빛의 세기, 즉 본 실험에서는 100[mW/cm²]이다.

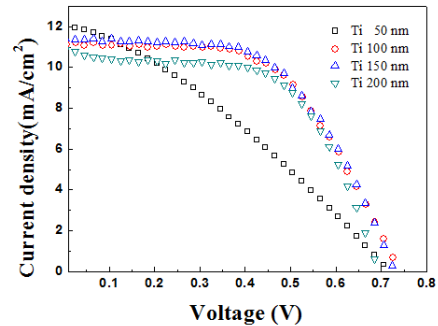


Fig. 5. The current-voltage curves of DSSCs

Table 2. The photovoltaic properties of DSSCs

	CE(%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	Adsorbed dye(× 10 ⁻⁹ mol cm ⁻²)
Ti 50 nm	2.79	0.711	12.46	31.55	6.704
Ti 100 nm	4.45	0.728	11.50	53.13	6.678
Ti 150 nm	4.52	0.723	11.65	53.74	6.638
Ti 200 nm	4.29	0.690	10.61	58.60	6.169

Fig. 5과 Table 2에 나타난 바와 같이 TCO less DSSC의 최대전환효율은 Ti 전극 150nm 두께에서 4.52[%]로 나타났으며, 이 경우 Jsc는 11.65 [mA/cm²], Voc는 0.723[V], FF는 53.74[%]의 성능을 나타내었다. 두께에 따른 실험결과, 전극의 두께는 광전류 밀도의 변

화보다는 FF의 변화에 주로 영향을 미침을 확인할 수 있었으며, 이는 문헌에 보고된 바와 같이 직렬 등가 저항과 관계된 것으로 판단된다[7]. 따라서 본 실험에서의 TCO-less DSSC를 위한 최적의 Ti 전극 두께의 조건은 150nm임을 확인할 수 있었다.

또한 염료감응형 태양전지의 경우 등가저항을 분석함으로써 특성을 평가할 수 있으며, 작업전극 및 상대전극의 표면저항 R_s , 상대전극의 표면적과 관계된 R_1 , TiO_2 , 염료, 전해질 간의 저항 성분인 R_2 , 그리고 전해질의 두께와 관련된 R_D 로 구성되어 있다고 알려져 있다[7,8]. Fig. 6과 Table 3은 각각 임피던스 스펙트럼의 측정결과 (Z' -실수부, Z'' -허수부)와 이를 정리한 결과를 나타내었다.

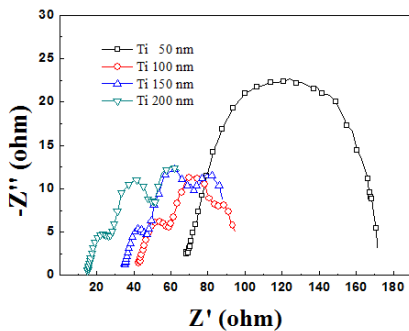


Fig. 6. The impedances spectra for DSSCs with different Ti thickness

Table 3. The parameters by fitting the electrochemical impedances spectra

	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_D (Ω)	$R_s + R_1 + R_D$ (Ω)
Ti 50 nm	67.08	23	85.4	-	90.08
Ti 100 nm	41.74	17.54	15.43	20.34	79.62
Ti 150 nm	36.83	11.15	21.19	27.71	75.69
Ti 200 nm	14.82	10.99	23.47	34.36	60.21

Ti 전극 두께의 증가함에 따라 R_D 를 제외한 세 저항 성분이 감소하는 것으로 나타났으며, R_s 저항의 경우 Ti 전극의 저항에 밀접한 관계를 가지며, R_2 저항을 고려시 본 실험에서의 최적 Ti 전극의 두께는 150nm 임을 판단할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 저가형 고효율 염료감응형 태양전지를 구현하기 위하여 전체 재료비중 60%를 차지하는 투명 전도막(TCO layer)이 없는 TCO-less 염료감응형 태양전지를 제작코자 하였으며, 높은 전도성과 다공성 구조로 인하여 후보물질로써 다양한 연구가 진행되고 있는 Ti를 선정하여 후막의 다공질 Ti 전극을 스퍼터링 방법을 통하여 구현코자 하였다. Ti 전극의 두께를 50nm에서 200nm까지 가변하여 TCO-less 염료감응형 태양전지를 제작하였고 Ti 전극의 두께에 따른 특성 및 전지의 효율을 측정하고 분석함으로써 최대전환효율은 Ti 전극 150nm 두께에서 4.52[%]로 나타났으며, 이 경우 J_{sc} 는 11.65 [mA/cm²], V_{oc} 는 0.723[V], FF는 53.74[%]의 성능을 나타내었다. 따라서 본 연구를 바탕으로 전극의 성능을 향상시키는 연구를 계속적으로 추진함으로써 기존의 염료감응형 태양전지의 저가격화를 통한 상업화에도 많은 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다.

References

- [1] M. A. Green, "Recent Developments in Photovoltaics", ISES 2001 Solar World Congress, pp. 23-30, 2001.
- [2] Nam-Gyu Park, "Dye-Sensitized Solar Cell", J. Korean Ind. Eng. Chem, Vol. 15, No. 3, pp. 265-277, 2004.
- [3] R. Ramachandran, et al., "Recent Trends in Graphene based Electrode Materials for Energy Storage Devices and Sensors Applications", Int. J. Electrochem.Sci., 8, pp. 11680-11694, 2013.
- [4] H. Greijer, et al., "Environmental aspects of electricity generation from a nanocrystalline dye sensitized solar cell system", Renewable Energy, vol 23, pp. 27-39, 2001.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481\(00\)00111-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00111-7)
- [5] T. Beppu, et al., "Transparent Conductive Oxide Layer-Less Three Dimensional Dye Sensitized Solar Cells: Fabrication of Ionic Path in Three Dimensional Ti Electrode", J. Appl. Phys., 48, pp. 61504, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.48.061504>
- [6] W. Tsai, et al., "Temperature dependence of the electrical resistivity of reactively sputtered TiN films", J. Appl. Phys., 73, pp. 4462-4467, 1993.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.352785>
- [7] N. Koide, et al., "Improvement of efficiency if

dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit", J. Photochem. Photobio. A Chem. 182, pp. 296-305, 2006.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.030>

- [8] Chuong-Hwan Shim, et al., "Fabrication of Transparent Conductive Oxide-Less Dye-Sensitized Solar Cells Consisting of Titanium Double Layer Electrodes", Trans. KIEE, Vol 60, No. 1, pp. 114-118, 2011.

황 현 석(Hyun Suk Hwang)

[정회원]



- 1997년 2월 : 성균관대학교 전기공학과 (석사)
- 2007년 8월 : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부 (박사)
- 1997년 3월 ~ 2004년 11월 : 한국산업기술평가원 선임연구원
- 2009년 3월 ~ 현재 : 서일대학교 전기과 조교수

<관심분야>

정보통신부품, USN

김 형 진(Hyung Jin Kim)

[정회원]



- 2006년 2월 : 성균관대학교 전자전기학과 (석사)
- 2011년 2월 : 성균관대학교 전자전기컴퓨터공학과 (박사)
- 2011년 3월 ~ 2013년 2월 : 성균관대학교 박사후 연구원
- 2013년 3월 ~ 현재 : 구미전자정보기술원 선임연구원

<관심분야>

바이오센서, 스마트 헬스케어 디바이스