

## TCO-less 염료태양전지 제작

허종현\*, 곽동주\*, 성열문\*, 김태홍\*\*  
 경성대학교\*, (주)정관\*\*

### Synthesis of TCO-less Dye Sensitized Solar Cells

Jong-Hyun Heo\*, Dong-Joo Kwak\*, Youl-Moon Sung\*, Tae-Heung Kim\*\*  
 Kyungsung University\*, Jeong Kwan co., ltd\*\*

**Abstract** - A new type of dye-sensitized solar cells(DSCs) based on Ti-mesh electrode without using TCO layer is fabricated for high-efficient low-cost solar cell application. The TCO-less DSCs sample is composed of a [glass/ dye sensitized TiO<sub>2</sub> layer/ Ti-mesh electrode/ electrolyte/ metal counter electrode]. The Ti-mesh electrode with high conductivity can collect electrons from the TiO<sub>2</sub> layer and allows the ionic diffusion of I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> through the mesh hole. Thin Ti-mesh (~40μm in thickness) electrode material is processed using rapid prototype method. Electrical performance of as-fabricated DSCs is presented and discussed in detail.

#### 1. 서 론

TCO film은 낮은 면저항과 표면 광 투과능, 높은 광전응답으로 염료 감응형 태양전지(DSCs)의 광전극 소재로서 중요한 부분을 차지한다. Fluorine-doped Tin Oxide(FTO) film은 TCO 소재 중에서 DSCs에 보편적으로 사용되는 것으로 physical vapor deposition 혹은 chemical vapor deposition 방법으로 제작이 가능하나, 제작비용이 높고 대량생산의 응용이 어렵다[1]. 기존 DSCs의 제작시 사용되었던 양쪽 TCO 전극은 제작비용 상승의 주요 원인으로 볼 수 있다[2, 3]. 이 연구에서는 DSCs의 상업적 응용에서의 제작단가 절감 및 효율 상승을 위해 TCO 층을 사용하지 않는 새로운 타입의 DSCs의 제작에 대하여 기술한다.

TCO-less DSCs sample은 [유리/ 염료가 흡착된 TiO<sub>2</sub> 나노입자 층/ Ti-mesh 전극/ 전해질/ 상대 전극/ 유리] 로 구성되어 있다. 기존의 DSCs는 전자 수집 층으로 TCO 층에 흡착된 나노입자의 TiO<sub>2</sub> 층을 사용하며 15~20nm의 TiO<sub>2</sub> 나노입자들이 3차원적으로 TCO 층에 서로 연결되어 있다. 염료 분자들은 TiO<sub>2</sub> 층에 주입되어 나노입자의 표면에 흡착된다. photo-anode에 TCO를 사용한 DSCs는 앞서 언급하였듯이 한계점을 지닌다. 그리하여, 다른 구조를 가지는 photo-anode를 고안하였다. mesh 형태의 Ti-metal은 anode 전극의 TCO를 대체할 수 있으며, TiO<sub>2</sub> 나노입자들이 Ti-mesh에 흡착된다. 그러나 Ti-metal은 광투과가 되지 않으며 전해질도 통과시키지 않기 때문에 Ti-mesh metal을 anode 전극으로 사용하기 위해서는 photo-anode의 구조적 변경이 필요하다. 새로운 구조의 DSCs sample의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 상대적으로 높은 전도성을 지니는 Ti-mesh 전극은 TiO<sub>2</sub> 층으로부터 전자를 쉽게 수집하고, mesh hole을 통해 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>의 산화환원 반응을 효과적으로 지속시킨다. 3차원적 다공성 구조를 지니는 직립 형태의 Ti-mesh 전극 소재는 TCO-less DSCS 제작을 용이하게 한다.

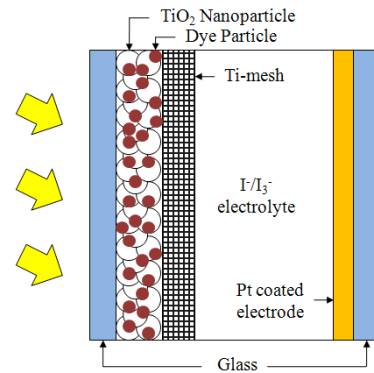
DSCs에서 photo-anode와 상대 전극 사이의 거리는 ~200μm 이다. 따라서 Ti-mesh가 두꺼우면 전기적 저항이 상승하게 되고 그 결과로 태양전지의 효율이 낮아지게 된다. 그러나 기존의 제작 방법에 있어 매우 얇은 mesh-type Ti metal의 제작은 어려울 뿐만 아니라 제작 비용이 높다. 박막형 Ti-mesh의 제작법으로 robotic deposition device를 사용한 Ti-powder/polymer 혼합 paste의 직접 분사 방식에 의해 3차원적 골격을 지니는 Ti-mesh가 제작된다[4].

#### 2. 본 론

##### 2.1 Ti-mesh/TiO<sub>2</sub>-나노입자 층을 사용한 DSCs의 photo-anode

Fig. 1은 photo-anode가 Ti-mesh/TiO<sub>2</sub>-나노입자 층인 DSCs sample의 개략도 이다. photo-anode에서 전자 수집 층은 TiO<sub>2</sub>-나노입자(직경 15~20nm)에 염료분자가 흡착되어 있다. 수집된 전자는 Ti-mesh metal에 확산되어 상대 전극으로 전달된다. 상대 전극에서 전자는 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질로 옮겨지고, 그 후 전자는 전해질의 산화환원 반응을 거쳐 염료분자로 전달된다. Ti-mesh는 다음절에서 설명하는 방법으로 Ti-powder와 polymer binder의 혼합물을 사용하여 제작되었다. DSCs의 구조는 Fig. 1에서 나타낸 것처럼 [유리/ TiO<sub>2</sub>-나노입자/ Ti-mesh/ 전해질/ 상대 전

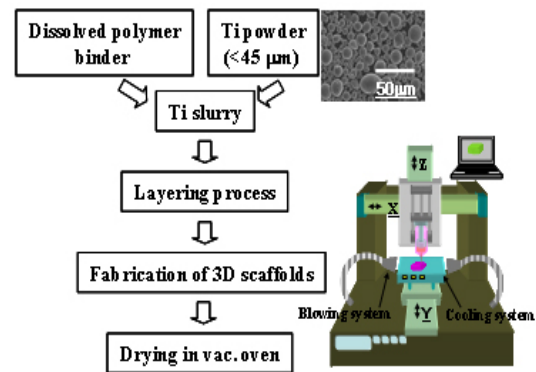
극/ 유리] 이다.



<Fig 1> Photo-anode 층에 TiO<sub>2</sub>-나노입자/Ti-mesh를 사용한 DSCs의 개략도

##### 2.2 실험 방법

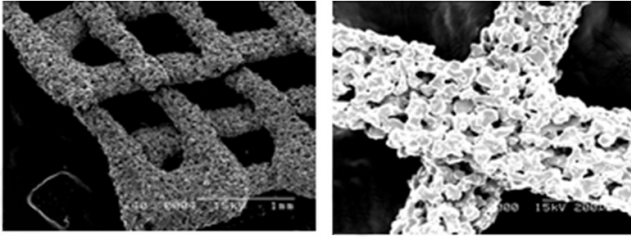
다공질의 Ti-mesh 골격은 Rapid Prototype(PR) 기법을 사용하여 제작하였다. Ti/binder 혼합 슬러리를 만들기 위한 입자크기 45μm 이상인 상용의 순수한 Ti-powder (CP-Ti, Sigma-Aldrich, USA)와 유기 폴리머 바인더 혼합물이 주사기 모양의 분사장치에 준비된다. RP machine에서 robotic deposition device를 사용하여 주사기 노즐을 통해 stage에 Ti/binder를 섬유조직처럼 흘린다. Ti-mesh 골격은 빠르게 건조시켜 고체화 하며, 골격은 섬유조직 패턴의 겹침 구조로 제작된다. 다공성과 그 구멍의 크기는 섬유 조직 공간의 제어 및 층의 두께, 겹침 방법에 의해 제어 가능하다. 이렇게 제작된 Ti-mesh는 1200℃의 진공(5.0×10<sup>-6</sup> Torr)에서 열처리 된다.



<Fig 2> robotic deposition device를 이용한 Thin Ti-mesh의 Ti-powder/polymer 혼합물 처리과정

Fig. 2에 robotic deposition device로 Ti-powder/polymer 혼합 paste의 직접 분사에 의한 3차원적 박막형 Ti-mesh 골격 제작 과정을 나타내었다. paste 용매의 신속한 제거는 골격의 빠른 응결을 야기하고 결과적으로 3차원 골격 형태를 지속하게 한다. 왜냐하면 paste 용매의 잔존

으로 인해 골격의 구조가 무너지기 때문이다. 그러나 polymer binder paste에 있는 chloroform은 ethanol 매질과 쉽게 제거되지 않으며 이로 인해 3차원 골격 구조가 무너지게 된다. 이 문제를 해결하기 위해 heat-controlled blowing system과 냉각된 기판이 사용된다.



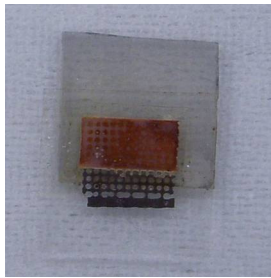
<Fig 3> 3차원 구조의 Ti-mesh 골격 구조

Fig. 3은 3차원적 구조로 제작된 Ti-mesh 골격의 scanning electron micrograph 사진이다. Ti-mesh의 다공성은 wire의 직경과 wire 간 거리로 제어 가능하다. 제작된 Ti-mesh의 두께는 ~400 $\mu$ m이며 DSCs 제작에 사용하기에는 너무 두껍다. 다음 과정으로 기계적 처리 및 HF와 HNO<sub>3</sub>의 화학적 식각을 통해 두께는 ~40 $\mu$ m로 감소한다.

상용 TiO<sub>2</sub> paste(D-paste, Solaronix Inc.)는 두께 10 $\mu$ m로 screen printing 으로 glass 위에 도포된다. Ti-mesh는 TiO<sub>2</sub> paste 위에 올려져, 최고 450 $^{\circ}$ C에서 60분간 열처리 된다.

상대 전극은 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 와 2-propanol 수화물에 450 $^{\circ}$ C에서 30분간 소결시켜 코팅하였다. 전극 사이의 간격은 Surlynfilm spacer를 사용하여 60 $\mu$ m의 두께를 가진다. 염료태양전지에 사용된 전해질은 0.5mM iodide, 0.005M LiI, 0.0058M 4-tert-butylpyridine, 그리고 5mM acetonitrile이 포함되어 있다.

제작된 TCO-less DSCs sample의 모습은 Fig. 4에서 확인할 수 있다.



<Fig 4> [유리/ TiO<sub>2</sub>-나노입자/ Ti-mesh/ 전해질/ 상대 전극/ 유리] 로 구성된 DSCs의 sample

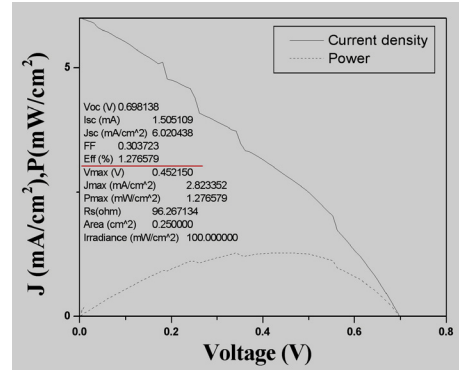
### 2.3 결과 및 고찰

Ti-mesh에 늘어난 TiO<sub>2</sub>-나노입자들은 염료분자가 흡착된 전자 수집층이다. Fig. 3에서 anode의 Ti-mesh는 직경 ~40 $\mu$ m인 Ti wire로 구성되며 ~50%의 다공성을 가진다. Ti-mesh의 기공은 I/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질의 산화환원 작용으로 전자의 염료 분자로부터의 흐름을 가능하게 한다.

염료태양전지의 광전류와 광전압은 활성영역 0.2cm<sup>2</sup>를 가지는 Ti-mesh에서 150-W Solar simulator로 AM1.5의 조건으로 측정되었다. I-V 특성은 Fig. 5에 나타내었다.

전체적인 광전변환 효율은 매우 낮다(<1.27%). 이것은 크게 두 가지 요인으로 분석해 볼 수 있다. 첫째로, 광전류의 크기인데 1.5AM에서 6.02mA/cm<sup>2</sup>이다. 상대적으로 큰 mesh 구멍은 광전류에 중요한 영향을 미친다. 전자는 염료 분자로부터 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 주입되며 TiO<sub>2</sub> 입자들의 network를 통해 확산된다. 그러나 만약 전자의 수명이 충분히 길지 않다면, hole capture에 확산이 방해되어 전류밀도가 감소하게 된다. Ti-mesh의 hole 크기가 커지면 TiO<sub>2</sub> 입자의 network 길이가 더 길어지게 되고, 전자의 확산에 있어 길어진 거리는 Ti-mesh에 도달하는 전자를 감소시키고, 결과적으로 광전류 밀도가 감소하게 된다. 그러므로 Ti-mesh의 hole 크기와 wire 직경을 제어하는 것은 태양전지의 성능 향상에 중요한 역할을 한다. 두번째 개선 요인으로, 이 연구에서 fill factor는 0.303이다. fill factor는 저항이 증가함에 따라 감소한다. Ti-mesh의 두께 증가와 TiO<sub>2</sub> 입자와 Ti-mesh metal의 견고하지 못한 결합에 저항은 증가하며, 이에 fill factor는 감소하게 된다. Ti-mesh의 두께는 화학적 혹은 기계적 방법, 그리고 더 얇은 wire를 사용하여 더 얇게 제작하는 것이 가능하다. 그리고 TiO<sub>2</sub> 입자 산화물과 Ti-mesh 간

의 결합은 열처리 방법에 의해 가능하지만 높은 온도에서 장시간의 열 처리는 유리와 염료 분자가 열에 취약함을 보이므로 불가능하다. 그러나 전기화학적 양극 산화에 의한 낮은 온도에서의 산화물과 metal의 접착력은 Ti-mesh의 TiO<sub>2</sub> 나노층 형성을 증대시킨다. 따라서 위에 언급한 광전류와 fill factor의 문제는 mesh의 제작 방법과 양극 산화 형태의 제어에 의해 개선될 수 있다.



<Fig 5> photo-anode 층에 TiO<sub>2</sub>-나노입자/Ti-mesh를 사용한 DSCs의 AM1.5 하에서 광전류, 광전압 특성

Ti-mesh 자체에서는 전해질이 염료 분자로 이동하는 것을 제한하며 결과적으로 낮은 광전 효율을 보인다. 비록, 기공의 면적이 ~70% 이지 만, 이것은 전해질이 염료분자로 이동하는 것을 제한한다. 전해질에 의해 이동된 다수의 전자는 Ti-mesh를 통해 상대 전극으로 확산된다. 전류 밀도의 낮은 수치(6.8mA/cm<sup>2</sup>)역시 위의 두 가지 요인에 기인한다고 본다. Ti-mesh의 hole에서 전해질의 흐름과 양극화된 나노입자의 정렬 효과는 앞으로 연구되어야 할 중요한 과제이다.

### 3. 결 론

효율 상승 및 제작 비용 절감을 위해 Ti-mesh 전극을 사용한 새로운 형태의 DSCs를 제작하였다. Ti-mesh는 DSCs에서 photo-anode의 TCO를 대체할 수 있다. 따라서 태양전지는 [유리/ 염료가 흡착된 TiO<sub>2</sub> 층/ Ti-mesh 전극/ 전해질/ 상대 전극/ 유리] 로 구성된다. 얇은 두께(~40 $\mu$ m)의 Ti-mesh 전극 소재는 rapid prototype method로 제작된다. 이렇게 제작된 DSCs의 전기적 성능과 특성을 기술하였다.

광전류와 fill factor 두가지 모두 낮은 수치를 보이는데 이는 hole의 크기가 큰 탓으로 생각된다. 그리고 Ti-mesh의 두께 및 TiO<sub>2</sub> 입자와 Ti-mesh metal의 견고하지 못한 접촉에 각각 그 요인이 있다고 본다.

### [참 고 문 헌]

- [1] Alan E. Delahoy et al., "New technologies from CIGS photovoltaics", Solar Energy, Vol.77, pp.785-793, 2004
- [2] J. M. Kroon et al., "Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance", Prog. Photovolt: Res. Appl., Vol.15, Issue.1, pp.1-18, 2007
- [3] T. Kato and S. Hayase, "Quasi-Solid Dye Sensitized Solar Cell with Straight Ion Paths", J. Electrochem. Soc., Vol.154, Issue.1, pp.B117-B121, 2007
- [4] Hui-suk Yun, Seung-eon Kim, Yong-taek Hyun, Su-jin Heo, and Jung-wook Shin, "Three-Dimensional Mesoporous-Giantporous Inorganic/Organic Composite Scaffolds for Tissue Engineering", Chemistry of Materials, Vol.19, No.26, pp.6363-6366, 2007