

스퍼터링 증착한 Pt 전극을 가지는 염료감응형 태양전지의 셀 폭 변화에 따른 전기적 특성 연구

論 文
56-5-14

Electrical Characteristics for Different Width of Dye-sensitized Solar Cell with Pt Electrode Deposited by Sputtering Methode

宋健珠*·崔津英†·弘知兌*·金美廷*·徐鉉雄*·李東胤**·金熙濟***
(Keun-Ju Song · Jin-Young Choi · Ji-Tae Hong · Mi-Jeoung Kim · Hyun-Woong Se · Dong-Yoon Lee · Hee-Je Kim)

Abstract - Recently, a study on the energy conversion efficiency and up sizing technology of dye-sensitized solar cell (DSC) which is focused in considering a new alternative solar cell has been executed. But consideration for the cell characteristics about an internal electronic flow on a large-scaled DSC has not been carried out yet. In this study, we have chosen a solar cell width as a variable of a large-scaled DSCs and confirmed electric characteristics of an individual cell. First, Pt counter electrode surface of DSC is deposited by RF sputtering methode and the electrochemical properties of Pt electrodes was investigated by cyclic -voltammetry. With the Pt electrode, we fabricated DSC samples of different width. As a result, the higher the internal resistance of DSC becomes, the wider the width gets. Internal resistance makes it difficult to collect photoelectron generated from dye. Ultimately up sizing DSC causes the increase of internal resistance and then has a bad effect on the cell characteristics.

Key Words : dye-sensitized solar cell(DSC), Pt counter electrode, RF sputtering, cell width

1. 서 론

약 11%에 이르는 높은 광전변환효율을 가진 염료감응형 태양전지(DSC; dye sensitized solar cell)는 기존 실리콘 태양전지에 비하여 제조원가가 약 1/3~1/5 수준으로 매우 저가라는 장점을 가지고 있으며, 투명하고 유연성 있는 태양전지 제조가 가능하기 때문에 상업적으로 응용범위가 넓어 차세대 태양전지로서 기대되고 있다[1-3].

고효율의 대면적 태양전지 제작 방법은 상업화의 가장 중요한 기술이다. 대면적의 태양전지 셀을 제작함에 있어서 셀의 크기와 기판의 전도성은 태양전지의 내부저항에 영향을 주고, 태양전지의 채움인자(FF; fill factor)와 광전 변환 효율에도 영향을 미친다. 이 때문에 유효면적이 작은 셀을 만들기 위해서 사용하는 투명전극(TCO, transparent conductive oxide)이 코팅된 기판만으로 100mm X 100mm 대면적의 셀을 제작할 경우 광전변환효율은 0.3% 이하로 매우 낮다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 국외에서는 일반적으로 단일 기판위에 내부적으로 단위 셀을 직·병렬로 연결하여 모듈을 제작하고 있다[6,7]. 또한 광전 변환에 의해서 발생한 태양전지 모듈 내부의 전자를 원활하게 수집하기 위

하여 Ag solder 혹은 conductive printing paste에 의해 그리드를 삽입하거나, 그리드가 내부 전해질과 반응하지 않도록 resin이나 glass-ceramic으로 그리드 보호층을 형성시키는 방법 등 이에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다 [4-6].

현재 국내에서는 DSC의 단위셀에 대한 연구는 부분적으로 진행 중이나 모듈에 대한 연구가 미비한 실정이다. 염료 감응형 태양전지의 대면적화에 따라서 셀의 내부저항이 전자 흐름에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 실질적인 고찰은 거의 이루어져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 DSC의 대면적화에 따른 셀 특성을 알아보기 위하여 세로 폭은 일정하고, 가로 폭이 각기 다르게 설계된 태양전지 샘플을 제작하여 각 DSC 샘플의 I_{sc} , V_{oc} and FF를 측정하였다. 또한 DSC 샘플을 제작하기에 앞서, 액체 전해질과 접촉하고 있는 계면에서의 redox반응을 통하여 전해질 내의 요오드 이온에 전자를 전달하는 역할을 담당하고 있는 상대전극으로 우수한 redox 반응속매특성을 가지는 Pt를 사용하여 CV(cyclic voltammetry) 및 계면 임피던스 측정법에 의해 RF 스퍼터링 방법으로 증착된 Pt막의 전기화학적 특성을 알아보았다[7].

2. 실험 방법

2.1 Pt 상대 전극막 제조

상대전극은 FTO(fluorine doped tin oxide, $SnO_2:F$) 전도성 유리기판 위에 RF 스퍼터링 방식으로 Pt막을 형성시켰다. 초기 진공도는 1.3×10^{-3} Pa, 작업 중 진공도는 6.7×10^{-1}

* 正 會 員 : 釜山大學 電氣工學科

** 正 會 員 : 韓國電氣研究院 材料應用研究團

*** 正 會 員 : 釜山大學 電氣工學科 教授·工博

† 교신저자, 正會員 : 釜山大學 電氣工學科

E-mail : dipper02@pusan.ac.kr

接受日字 : 2007年 2月 28日

最終完了 : 2007年 4月 6日

Pa에서 6.7×10^{-1} Pa의 Ar을 유지하면서 150W의 방전전력을 인가하였다. Pt의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 준비된 샘플들은 30s, 60s, 90s로 각기 다른 시간동안 스퍼터링 증착시켰다.

Field emission scanning electron microscopy(FE-SEM)은 스퍼터링법에 의해 코팅된 막의 표면과 두께 특성을 위해서 사용되었다. 면저항은 4-point probe법을 사용하여 측정되었다. Pt 전극의 특성을 조사하기 위해 CV 및 Impedance spectroscopy 테스트가 수행되었다. CV 및 Impedance spectroscopy 측정은 Galvanostat/ Potentiostat (EG&G 273A)와 Lock in amplifier (EG&G 5210)로 수행되었다. 셀의 ac 임피던스는 100kHz에서부터 10MHz까지의 주파수에서 측정되었다.

그림 1은 전기화학적 특성을 측정하기 위해 준비된 샘플의 구조를 보여주고 있다. 한쪽의 FTO($\text{SnO}_2:\text{F}$, $9.3 \Omega/\text{cm}^2$)면은 Pt를 스퍼터링법으로 5min 동안 $5\mu\text{m}$ 두께로 증착시켜 보조 및 기준 전극(counter & reference electrode)으로 사용하였고, 다른 한쪽의 FTO에는 각기 다른 시간동안 Pt를 스퍼터링법으로 증착시켜 작업 전극(working electrode)으로 사용하였다. 두 전극은 간극을 가지도록 접합하였고 요오드 이온이 함유된 전해질로 간극을 채워 샘플을 준비하였다.

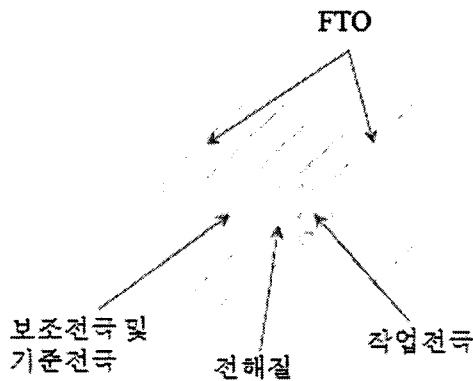


그림 1 DSC 샘플의 구조

Fig. 1 Structure of DSC for measurement

2.2 셀 제작

표 1 제조된 DSC 샘플의 유효면적

Table 1 The active area of DSC for measurements

	Width[mm]	Height[mm]
A	1	50
B	3	"
C	5	"
D	7	"
E	10	"
F	15	"
G	20	"

본 실험에서는 태양전지 셀이 대면적화 따른 셀 내부의 전자흐름 특성을 확인하고자 그 변수로서 셀의 한 쪽을 선택하였다. 모든 DSC 셀의 세로 폭은 50mm로 똑같이 하되, 가로 폭을 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20mm로 각기 달리하여 7개의 셀을 준비하였다. 따라서 가로 폭이 커질수록 내부저항이 커지는 효과를 기대하였다. 표 1은 본 연구에서 제작된 DSC 샘플의 유효면적을 나타내고 있다. 측정용 태양전지 샘플들의 전기적 특성은 Solar Simulator ($100\text{mW}/\text{cm}^2$)하에서 Keithley 2420 source meter를 사용하여 측정하였다.

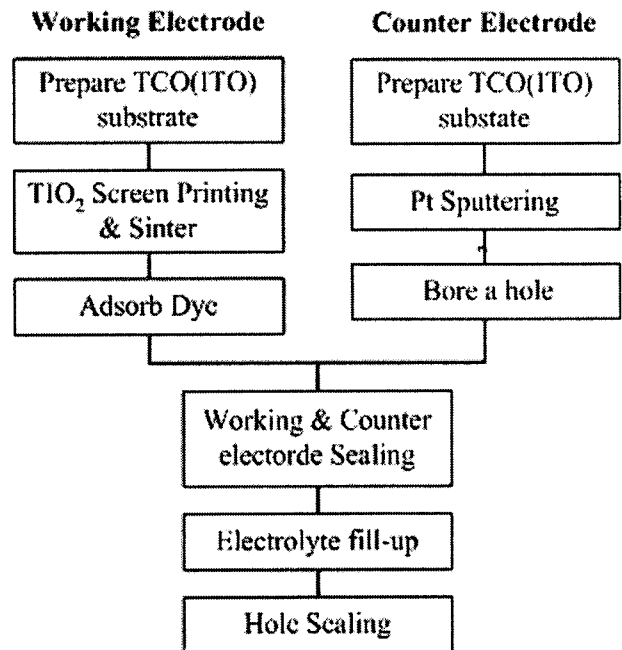


그림 2 DSC의 제작과정

Fig. 2 The manufacture process of DSC

그림 2은 DSC 셀의 제작과정을 보여주고 있다. FTO는 광전극과 상대전극의 투명 전도성 기판(TCO)으로 사용되었다. TiO_2 paste는 TiO_2 나노분말(Degusa P25)과 α -terpineol를 혼합하여 만들었다. 준비된 TiO_2 paste를 FTO가 코팅된 유리기판 위에 스크린 프린팅법에 의해 박막을 만든 뒤 450°C 에서 1시간동안 소결하여 약 $10\mu\text{m}$ 두께의 나노 다공질 TiO_2 막을 형성시켰다. 광전극을 소성한 후 단분자층의 염료를 코팅하기 위하여 Ruthenium 535 bis-TBA (N719, *cis*-bis(isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylato)-uthenium(II) bis-tetrabutyl-ammonium)에 24시간동안 실온 상태로 침지시켰다. 광전극과 상대전극은 샌드위치 형태로 hot-melt sealing sheet로 실링하고, 상대전극의 pin hole을 통하여 전해질 iodolyte AN-50 (iodide based low viscosity electrolyte with 50mA of tri-iodide)를 주입하여 두 전극 사이의 공간을 채웠다. 상대전극의 pin hole은 hot-melt sealing sheet로 실링하였다. 그림 3는 셀 내부의 전자흐름 특성을 확인하기 위해 준비된 각기 DSC 샘플의 구조를 보여주고 있다.

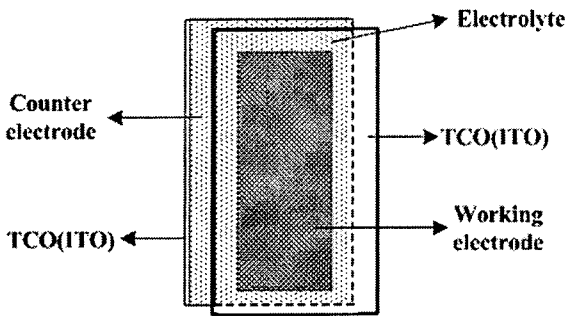


그림 3 DSC 샘플의 구조
Fig. 3 Structure of DSC for experiments

3. 결과 및 토론

3.1 RF 스퍼터링 증착한 상대전극의 전기화학적 특성

그림 4는 RF 스퍼터링법에 의해 증착된 Pt 전극막 표면의 FE-SEM 사진이다. Pt는 약 0.5 μm 의 두께로 FTO기판 위에 증착되었고 Pt 전극막의 면저항은 약 4~5 Ω/cm^2 로 측정되었다.

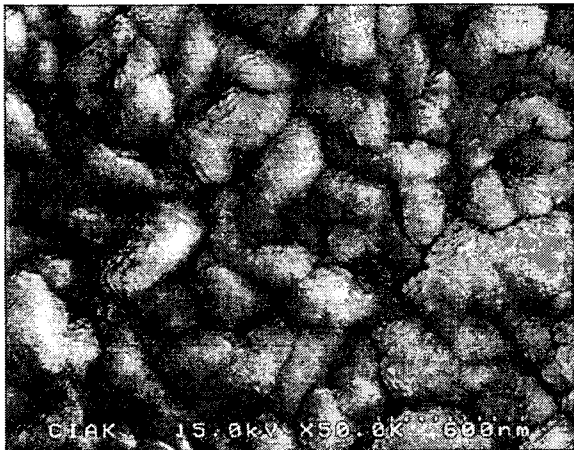


그림 4 RF 스퍼터링 증착한 Pt막의 FE-SEM 사진
Fig. 4 The FE-SEM image of Pt films prepared by sputtering

각각 30s, 60s, 90s의 다른 시간동안 RF 스퍼터링한 Pt전극막의 CV 특성을 그림 5에 나타내었다. CV (cyclic-voltammetry) 측정은 전극에서의 미시적인 전기화학적 표면 반응을 이해하는데 도움을 준다. 염료감응형 태양전지의 상대전극에서의 반응은 식 (1)과 같다.



CV특성곡선에서 전극반응 속도는 전류의 세기를 나타내며 J-V 면적은 총 반응량을 의미한다. 또한 전체 전압-전류 관계가 전위 값이 커짐에 따라 전류가 지수함수적으로 급격하게 증가하는데 전극에서의 반응이 빨라지면 전류크기는 포화된다. 즉 그래프에서 전류곡선의 양쪽 끝이 포화되어 전압 축으로 다시 구부러지는 것은 확산에 의해 전극근처에 도달하는 분자 또는 이온의 수가 반응에 의해 소모되는 수를 따르지 못하여 확산이 전류의 증가를 제한하는 속도결정

단계가 되기 때문이다. 반응에서 피크 면적과 전류밀도는 반응물이 증가함에 따라 증가한다. 피크 전위의 절대 값은 전위의 반응한계와 관계있다. 즉 피크전압이 클수록 더 넓은 반응범위를 가진다.[8,9] 그림 5에서 세 곡선 S1, S2, S3는 각각 RF 스퍼터링 시간이 30s, 60s, 90s일 때의 Pt막의 CV 측정결과를 보이고 있다. 그림 5는 RF 스퍼터링 시간이 길어질수록 J-V면적, 전류밀도가 커지는 것을 보여주고 있다.

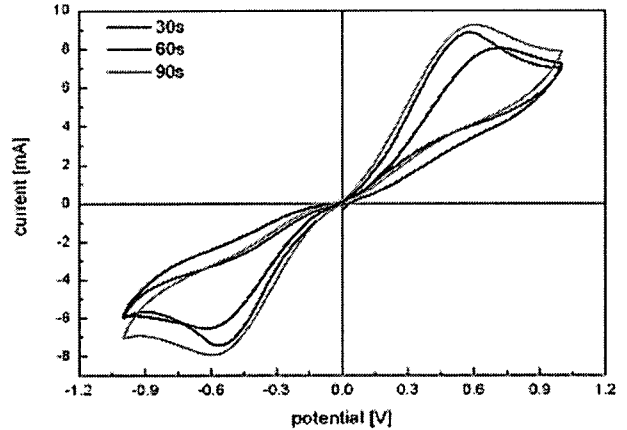


그림 5 스퍼터링법에 의해 증착된 Pt 전극의 CV 측정 결과
Fig. 5 The cyclic-voltammogram of Pt electrode prepared by sputtering method(Sweep rate: 100mV/s)

그림 6은 Pt 전극의 임피던스 측정 결과를 보여준다. 임피던스 실험의 결과는 Nyquist 도시가 전극과 전해질의 경계에서 전해질의 저항과 전기이중층의 캐패시터, 전기이중층의 복합저항으로 구성되는 등가회로로 본다면 저항이라는 개념으로 전기화학반응을 설명할 수 있다[8,10]. 단위 셀의 교류 저항 측정은 100kHz~100MHz의 주파수 범위에서 이루어졌으며, 광전극에 전해질이 산화 또는 환원될 수 있도록 -0.5V의 전위를 걸어주었다. Nyquist 도시에서 주파수는 X-축의 왼쪽방향으로 증가하고 있다. 전해질의 저항과 복합저항은 반원이 높은 주파수 영역과 낮은 주파수 영역에서 X-축과 만나는 점들로 각각 정의될 수 있다.

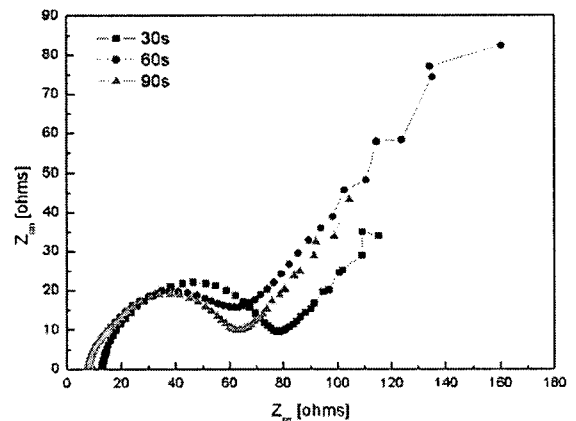


그림 6 Pt 전극의 임피던스 측정 결과
Fig. 6 Nyquist plot of ac impedance spectroscopy of Pt electrodes. Z_{im} and Z_{re} mean imaginary and real part of impedance, respectively.

그림 6에서 RF 스퍼터 시간이 길어질수록 복합저항이 작아지고 전극반응이 쉽게 일어남을 예측할 수 있다. 따라서 본 연구에서 DSC의 유효면적에 따른 셀 특성을 알아보기 위한 DSC 샘플의 Pt 상대전극을 90s동안 sputtering하여 증착하여 제작하였다.

3.2 셀의 유효면적에 따른 DSC 셀의 특성

그림 7은 세로 폭이 모두 50mm이고, 가로 폭이 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20mm로 각기 달리하여 제작된 7개 샘플의 실제 모습을 보여주고 있다.

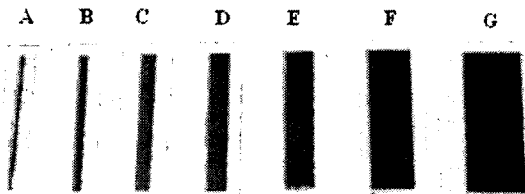


그림 7 DSC 샘플의 실제 모습
Fig. 7 Appearance of DSC samples.

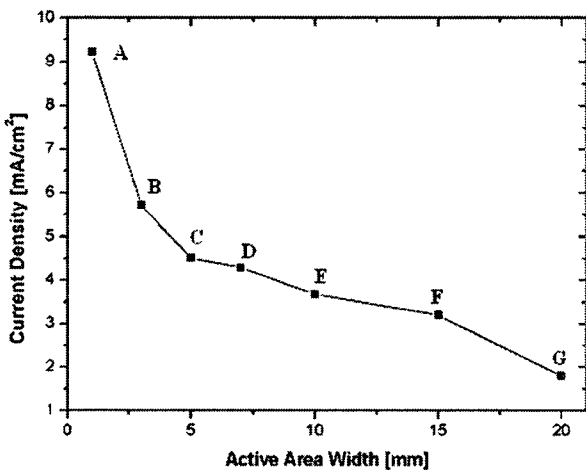


그림 8 DSC 셀 폭의 변화에 따른 전류밀도
Fig. 8 The active area width vs current density of dye-sensitized solar cell samples

그림 8의 그래프는 셀 폭의 변화에 따른 각 샘플 셀의 단위 cm^2 당 전류(전류밀도)의 변화를 보여주고 있다. 실험결과 그래프는 셀의 가로 폭이 증가할수록 전류밀도가 전체적으로 감소하고 있음을 보여준다. 셀의 가로 폭이 1[mm]일 때 가장 높은 전류밀도를 보여주고 있으며 가로 폭이 3[mm]인 셀에서 급격하게 전류밀도가 떨어지고 셀의 세로 폭이 5, 7, 10, 15, 20[mm]로 증가함에 따라 점차적으로 감소함을 확인할 수 있다. 여기서 내부저항이 셀의 특성에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

염료로부터 TiO_2 로 주입된 광전자는 확산 혹은 trap-detrap과정을 거치면서 TCO전극으로 이동하게 되고,

TCO전극으로 전달된 전자는 빠르게 외부회로로 빠져나가게 된다. TiO_2 나노입자들 사이의 Necking 구조는 전자가 음극으로 이동될 때 영향을 미친다. 즉 TiO_2 나노입자들 사이의 Necking 구조는 전자가 TCO전극으로 빠져나가는 데 있어 하나의 내부저항으로 볼 수 있다. 또한 만약 DSC 셀의 유효면적이 넓어진다면 전자가 TiO_2 막에서 TCO로 전달된 후 이동해야할 TCO 면적 또한 넓어지게 된다. 이 때 TCO의 저항은 셀의 다른 내부저항으로 작용하고 셀 내부에서 전자 흐름이 원활하지 못하게 될 것이다. 따라서 DSC 셀의 면적이 커질수록 셀의 에너지 변환 효율은 감소하게 될 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 대면적화가 전자흐름에 어떠한 영향을 미치는 알아보기 위하여 DSC 셀을 RF 스퍼터링법에 의하여 증착된 Pt 상대전극을 이용하여 제작하였다. DSC의 대면적화에 대한 변수로서 셀의 가로 폭을 선택하고 7개의 DSC 샘플을 세로 폭은 같은 크기로 고정하고 가로 폭을 점차 늘려 각각의 전류밀도를 측정하였다. 그 결과 DSC 셀의 폭이 커질수록 셀의 내부저항 또한 증가하여 전류밀도가 점차적으로 감소되는 것을 알 수 있었다. 더 나아가 염료감응형 태양전지의 모듈제작 시 단일의 기판 위에 구성될 단위 셀들의 폭을 선택함에 있어서 위의 결과에서 나온 전류밀도에 따른 셀의 폭과 태양전지모듈의 유효면적과의 효율성을 재고하여 보다 효과적인 선택을 할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 기초과학연구사업기금 (No.R01-2004-000-10318)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, "low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", Nature, vol. 353, no. 6346, pp. 737-740, 1991.
- [2] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells", Nature vol. 414, pp. 338-344, November 2001
- [3] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari, and W. Warta, "Solar Cell Efficiency Tables (Version 22)", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 11, pp. 347-352, 2003
- [4] M. Späth, P.M. Sommeling, J.A.M. van Roosmalen, H.J.P. Smit, N.P.G. van der Burg, et al., "Reproducible manufacturing of dye-sensitized solar cells on a semi-automated baseline", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 11, pp.207-220, 2003
- [5] S. Dai, J. Weng, Y. Sui, C. Shi, Y. Huang,

"Dye-sensitized solar cells, from cell to module",
Solar Energy Materials & Solar cells, vol. 84, pp.
125-133, 2004

[6] T. Toyoda, T. Sano, J. Nakajima, S. Doi, S.
Fukumoto, "Outdoor performance of large scale DSC
modules" Journal of Photochemistry and Photobiology
A: Chemistry, vol. 164, pp. 203-207, 2004

[7] B. K. Koo, D. Y. Lee, H. J. Kim, W. J. Lee, and J.
S. Song, "Comparison of efficiency between
dye-sensitized solar cells with Pt counter electrodes
manufacture by different methods", Proc. 2004
Annual Conf. KIEEME, pp. 385, 2004.

[8] 백운기, 박문수, "electrochemistry", 청문각, p. 59, 2003

[9] F. Scholz(Ed.), "Electroanalytical Methods", Springer,
p. 51, 2002

[10] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, and
M.Gamboa-Aldeco, "Modern Electrochemistry",
KA/PP, vol. 2A, pp. 1127, 2000

저 자 소 개



송 건 주 (宋 健 珠)

1960년 5월 25일생. 1983년 명지대 전기
공학과 졸업. 2001년 부산대 산업대학원
졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과
박사과정.

Tel : 051-510-2770
Fax : 051-513-0212
Email : kjsong@kepco.co.kr



최 진 영 (崔 津 英)

1979년 11월 13일생. 2002년 신라대 광학
공학과 졸업. 2004년 부산대 대학원 전기
공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기
공학과 박사과정.

Tel : 051-510-2770
Fax : 051-513-0212
Email : dipper02@pusan.ac.kr



홍 지 태 (弘 知 兌)

1981년 11월 30일생. 2005년 한국해양대
제어컴퓨터정보공학부 졸업. 현재 부산대
대학원 메카트로닉스 협동과정.

Tel : 051-510-2770
Fax : 051-513-0212
Email : hjt611@ yahoo.co.kr



김 미 정 (金 美 廷)

1982년 8월 27일생. 2006년 부산대 전자
전기통신공학부 졸업. 현재 동 대학원 전
기공학과 석사과정.

Tel : 051-510-2770
Fax : 051-513-0212
Email : now82mj@nate.com



서 현 응 (徐 鉉 雄)

1980년 10월 25일생. 2006년 부산대 전자
전기통신공학부 졸업. 현재 동 대학원 전
기공학과 석사과정.

Tel : 051-510-2770
Fax : 051-513-0212
Email : woong_1980@pusan.ac.kr



이 동 윤 (李 東 胤)

1961년 3월 6일생. 1983년 부산대 재료공
학과 졸업. 1985년 동 대학원 금속공학과
졸업(석사). 1992~1999년 러시아과학아카
데미결정학연구소 물리수학과 졸업(박
사). 현재 한국전기연구원 재료응용연구
단 광전기연구그룹장.

Tel : 055-280-1635
Fax : 055-280-1590
Email : dylee@keri.re.kr



김 희 제 (金 熙 濟)

1955년 10월 23일생. 1980년 부산대 전기
공학과 졸업. 1982년 동 대학원 전기공학
과 졸업(석사). 1981~1983년 동 대학원
전기과 조교. 1983~1985년 한국전기연구
소 연구원. 1985~1990년 일본 큐슈대학원
연구생 및 박사과정. 1990년 동 대학원 에
너지변환공학전공 졸업(공박). 1990~1995
년 한국전기연구소 선임연구원. 1995~현
재 부산대 전기공학과 교수.

Tel : 051-510-2364
Fax : 051-513-0212
Email : heeje@pusan.ac.kr