

금속 메쉬 전극을 이용한 TCO-less 광전변환소자 제작 및 광전변환 특성

(Synthesis of TCO-less Solar Cell using Metal Mesh Type Electrode
and its Photovoltaic Characteristics)

박민우* · 성열문**

(Min-Woo Park · Youl-Moon Sung)

Abstract

Transparent conductive oxide (TCO) is an important part in the construction of dye-sensitized solar cells (DSCs) because of its low sheet resistance, sufficient light transparent ability and high photoelectrical response as a porous photo-electrode material of DSCs. However, the use of TCO for the two DSC electrodes can result in significant cost increase for the less effective DSCs compared to Si based solar cell. Therefore, the replacement of TCO is required for the commercial production of DSCs. In this study, TCO electrodes are replaced by stainless steel mesh. The 3.44[%] efficiency of the prepared TCO-less DSCs sample was obtained.

Key Words : TiO_2 , Sus-Mesh Electrode, DSCs, TCO less, Photo-Electrode Material

1. 서 론

현재 Si-결정계 태양전지는 약 15[%]대의 높은 효율(모듈 기준)을 가지는 장점이 있으나 원 소재인 폴리 실리콘의 수급 불안정 및 고순도화에 필요한 고온 공정 에너지 문제로 모듈코스트 0.7[\$/Wp]이하로 내리는 것에 한계가 있다. 염료 태양전지는 투입소재의 자원적 제한이 없으며, 모듈제조 원가에 큰 비중을

차지하는 초기 투자비 부담이 적고 기술개발에 따른 원가혁신이 가능한 미래가치가 높은 저가격 고효율 태양전지이다[1]. 염료 태양전지의 가장 큰 장점으로 서 낮은 제조단가(기존 Si 태양전지의 1/3이하)를 내세우고 있으나, 현재의 방식으로는 획기적인 개선을 기대하기 어렵다. 주된 이유로서 염료 태양전지(dye-sensitized solar cells; DSCs)의 광전극 소재에 고가의 투명전도성 산화물(Transparent conductive oxide; TCO) 전극이 필수적으로 사용되고 있음을 들 수 있다. TCO 전극은 낮은 면 저항과 광 투과능, 그리고 높은 광전응답의 수행에 있어서 중요한 역할을 한다. 특히 DSCs에 주로 사용되는 것은 Fluorine-doped tin-oxide(FTO)이다. FTO film은 Chemical Vapor Deposition(CVD) 방법으로 제작이 가능하나, 제작비

* 주저자 : 경성대학교 신소재공학과 교수
** 교신저자 : 경성대학교 전기공학과 부교수
Tel : 051-663-4777, Fax : 051-624-5980
E-mail : ymsung@ks.ac.kr
접수일자 : 2010년 12월 28일
1차심사 : 2010년 12월 31일
심사완료 : 2011년 2월 10일

용이 비싸고 양산화에 용이하지 않다. 게다가 FTO 층은 적외선영역의 광전변환효율에 한계가 있는 것으로 알려져 있다[2]. 더욱이 기존의 DSCs 제작에는 2장의 TCO glass가 필요한데 저가격화(Cost-effectiveness)의 측면에서 개선되어야 할 당면과제이다. 본 연구에서는 높은 효율과 낮은 비용을 위해 TCO층을 사용하지 않는 새로운 타입의 TCO-less DSCs 제작에 대해 검토한 결과를 보고한다.

2. 메쉬 전극을 이용한 DSCs의 개요

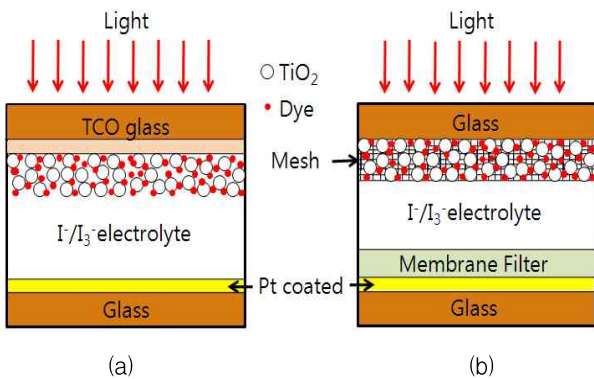


그림 1. (a) 종래의 염료 태양전지
(b) 메쉬전극 구조 염료태양전지
Fig. 1. Structure of mesh electrode type DSCs

그림 1은 기존의 염료 태양전지(DSCs)와 본 연구에서 제안하는 메쉬 전극을 사용한 염료 태양전지의 구조를 나타낸다. 본 연구에서는 Photo-anode 부분만 TCO-less 구조이고, 상대전극은 종래와 같이 TCO전극을 그대로 사용 하였다. 그림 1은 기존의 염료 태양전지(DSCs)와 본 연구에서 제안하는 메쉬 전극을 사용한 염료 태양전지의 구조를 나타낸다. 기존의 염료 태양전지의 구조는 “Glass / TCO / 염료가 흡착된 Nano porous TiO₂층 / 전해질 / 상대전극(Pt-coated TCO) / Glass”로 구성된다. 이에 반해 본 연구에서 제안하는 메쉬 전극을 사용한 염료 태양전지의 구조는 “Glass / 메쉬전극(Al₂O₃, SiO₂를 코팅한 후 TiO₂를 딥 코팅 하고 염료를 흡착시킴) / 전해질 / 멤브레인 필터 / 상대전극(Pt-coated TCO) / Glass”로 구성된다. 기

존의 염료 태양전지의 동작원리는 다음과 같다. 그림 1 (a)에서 보는 바와 같이, 염료 분자(Ru계)가 화학적으로 흡착된 나노 입자 다공질 구조의 TiO₂ 산화물 반도체 전극에 태양광이 입사되면, 먼저 염료분자가 여기 되면서 전자-홀을 형성하게 되고, 이때 발생된 전자는 염료로부터 인접한 산화물 반도체(TiO₂)의 전도대로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 TCO층으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 그리고 염료 분자에 생성된 홀은 산화/환원 전해질로부터 전자를 제공받아 기저 상태로 복귀하게 되고, 이 때 산화된 전해질은 상대전극으로부터 전자를 공급받아 환원되면서 광전변환의 전 과정이 완성된다[3-4]. 그림 1 (b)의 메쉬 전극을 이용한 TCO-less 구조는 동작 원리에 있어서 기존 방식과 약간의 차이가 있다. 우선 태양광이 흡수되면 염료분자가 여기 되면서 나노입자 구조의 TiO₂ 층으로 전자가 주입되기까지의 과정은 동일하다. 그 다음 단계에서 전자는 (TCO를 통하지 않고) TiO₂ 층에서 Photo-anode인 Mesh 구조의 금속전극으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 그리고 전자를 방출시킨 염료 분자가 기저 상태로 복귀하기까지는 앞서 언급한 기존의 염료 태양전지와 동일한 과정을 거친다. 단 TCO-less구조에서 Photo-anode로써 사용되는 금속전극은 전해질이 통과할 수 있는 메쉬 구조이어야 한다. 왜냐하면, 광전자를 방출한 염료분자가 기저상태로 복귀하는 과정에서 산화/환원 전해질로부터 전자를 제공받게 되는데, 전해질의 산화/환원 작용이 연속적으로 일어나려면 전자 공급원인 상대전극과의 전기적 채널이 확보되어야 하고, 이를 위해서는 전해질이 금속전극사이를 왕래할 수 있어야 한다. 그러므로 메쉬 전극을 도입하면, 종래의 TCO전극에 비해 상대적으로 높은 전도성을 띄게 되어 TiO₂ 층으로부터 전자를 쉽게 수집할 수 있고, 메쉬 홀(hole)을 통해 전해질이 통과하면서 I⁻/I₃⁻의 산화환원 반응을 효과적으로 지속시킨다[5-6]. 그리고 그림 1 (b)에 나타난 바와 같이, 본 연구에서는 Photo-anode 부분만 TCO-less 구조이고, 상대전극은 종래와 같이 TCO전극을 그대로 사용하였다.

3. 메쉬전극의 제작

본 연구에서 제안하는 동작 전극으로 사용될 메쉬 전극의 규격은 50[μm]로서 메쉬 전극의 저항률을 향상시키기 위해 메쉬 전극에 Al_2O_3 , SiO_2 를 코팅하였다. 메쉬 전극의 코팅방법으로는 50[μm] 두께의 SUS-Mesh를 코팅 용액에 30분간 넣어 코팅한 후, 100[$^{\circ}\text{C}$]에서 30분간 진공 건조하였다. 그리고 300[$^{\circ}\text{C}$]에서 30분, 600[$^{\circ}\text{C}$]에서 2시간동안 열처리하였다. 코팅 용액으로는 Al_2O_3 , SiO_2 를 사용하였고, Al_2O_3 는 Sol-gel법, SiO_2 는 Sol-gel법과 Dip-Coating법을 사용하여 각각 코팅하였다. Al_2O_3 , SiO_2 가 코팅된 메쉬 전극을 TiO_2 페이스트를 딥코팅 방식으로 코팅하였고, 100[$^{\circ}\text{C}$]에서 30분간 건조하여 프레싱한 후 염료용액(N719)에 24시간 동안 흡착시켰다. 위 과정에서 사용된 저온 소성용 TiO_2 페이스트는 P25(1[g]), ethanol(10[ml]), TTIP (0.053[M])을 혼합하여 교반시켜 제작하였다. 상대전극은 백금용액을 코팅하여 450[$^{\circ}\text{C}$]에서 30분간 열처리 하였다. 열처리가 끝나게 되면 상대전극에는 전해질 주입을 위한 구멍을 뚫고, 후에 커버글라스로 봉합하게 된다[7].

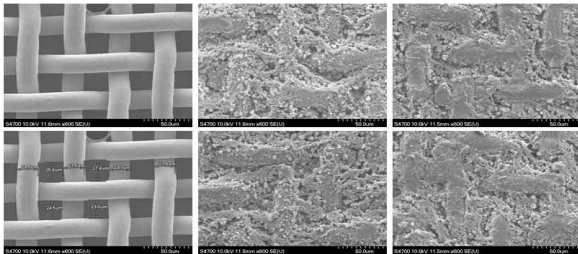


그림 2. 메쉬 전극의 표면 SEM사진
Fig. 2. Surface SEM image of mesh electrode

표 1. 코팅횟수에 따른 작업 전극의 두께
Table 1. Thickness of working electrode by the number of coatings

TiO ₂ 코팅 횟수	1	2	3	4	5
프레싱 전 두께 (메쉬 두께 포함, [μm])	51	52	54	60	70
프레싱 후 두께 (메쉬 두께 포함, [μm])	50	52	53	56	60

그림 2와 표 1는 실험에 사용된 메쉬 전극의 SEM 사진과 코팅 횟수에 따른 작업전극의 두께를 나타낸다. 메쉬 전극에 TiO_2 를 코팅한 후 100[$^{\circ}\text{C}$]에서 30분간 열처리 하였다. 열처리가 끝나면 메쉬 전극을 프레싱하여 염료 용액(A4)에 흡착한 결과 염료 흡착 상태는 비교적 양호하였지만, 메쉬 전극의 두께가 50[μm]이므로 프레싱 이후 코팅되는 TiO_2 층만의 두께 측정이 불가능 했으며, 메쉬 전극 내부에 코팅되어 있는 TiO_2 층의 경우 프레싱이 되지 않아 구조가 영성하여 전류밀도가 낮은 것으로 생각되었다. 최종적으로 제작될 셀에서는 메쉬 전극의 TiO_2 코팅 횟수를 3회 이하로 조절하여 제작하였다.

4. TCO-less 광전변환소자 제작

메쉬 전극을 사용한 DSC의 셀 제작 시의 전체적인 과정은 기존의 일반적인 DSC의 셀 제작과정과 동일하다. 하지만 동작전극과 상대전극 사이에 멤브레인 필터를 삽입한 후 동작전극 위에 글라스를 올려 60[μm] 썰린을 이용하여 접합하였다. 이후 A4 전해질을 주입한 후 커버글라스와 썰린을 이용하여 DSC 셀을 완성하였다. 셀 제작시 동작전극과 상대전극 사이에 멤브레인 필터를 삽입하는 이유는 전극간의 스페이서 역할 및 쇼트 방지를 위한 목적이다. 그림 3은 메쉬 전극을 도입한 보편적인 DSC 샘플의 한 예를 보여준다.

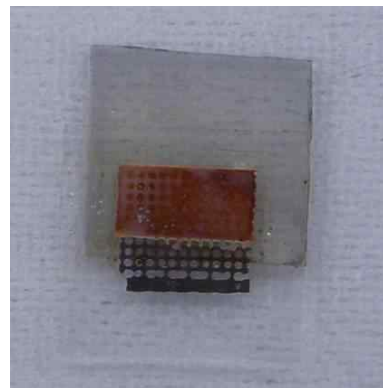


그림 3. 메쉬 전극을 이용한 일반적인 DSC샘플
Fig. 3. Sample of general DSCs using mesh electrode

표 2. SUS 메쉬 전극 코팅방법에 따른 광전 특성
Table 2. Photovoltaic results of DSCs by working electrode coated material.

코팅방법	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	ff	η [%]
Al ₂ O ₃ (Sol-gel)	11.05	0.89	0.32	3.44
SiO ₂ (Dip-Coating)	5.74	0.88	0.39	2.36
Without coating	4.65	0.87	0.55	2.95
SiO ₂ (Sol-gel)	2.19	0.85	0.26	0.59

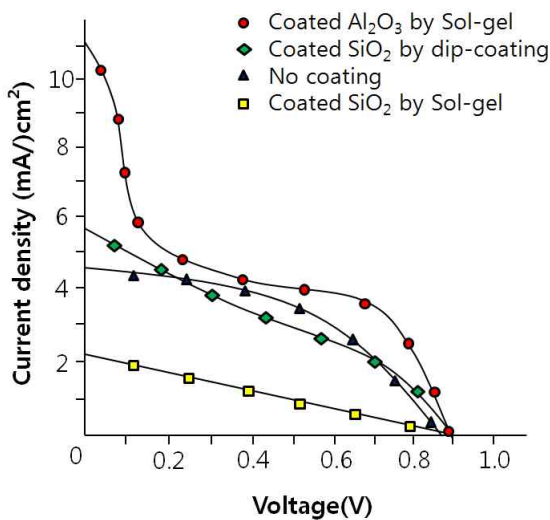


그림 4. 동작전극 코팅물질에 따른 성능시험 결과
Fig. 4. Results of DSCs by working electrode coated material

그림 4와 표 2는 제작된 DSC의 광전변환 특성을 측정 한 결과이다. Al₂O₃를 Sol-gel 법으로 코팅한 동작 전극을 이용한 DSC의 효율은 3.44[%](J_{sc} : 11.05 [mA/cm²], V_{oc} : 0.89[V], ff: 0.32)로써 코팅처리를 하지 않은 태양전지에 비해 0.5[%]정도 향상되었다. 특히 단락전류(J_{sc})의 경우 11.05[mA/cm²]으로 코팅처리를 하지 않은 태양전지보다 약 2.5배 향상되었다. 그러나 fill factor가 좋지 않아 광전변환효율은 낮았다. SiO₂를 코팅한 DSC의 경우, Dip-Coating 법을 사용한 태양전지의 효율은 2.36[%] (J_{sc} : 5.742[mA/cm²], V_{oc} : 0.88[V], ff: 0.39)로 나타났으며, Sol-gel 법을 사용한 태양전지는 0.59[%] (J_{sc} : 2.196[mA/cm²], V_{oc} :

0.85[V], ff: 0.26)로 측정되었다. SiO₂를 코팅한 태양전지는 코팅 방식과는 상관없이 코팅을 하지 않은 태양전지보다 낮은 효율을 보였고, 특히 Sol-gel 법을 사용하여 코팅한 태양전지는 단락전류 (J_{sc})가 매우 낮음을 알 수 있었다[8-9].

5. 결 론

본 연구에서는 DSCs의 저 가격화를 실현하기 위해 종래의 TCO층을 사용하지 않는 대신, SUS 메쉬를 사용한 TCO-less DSCs를 제작하고, 제작된 셀의 광전 변환 특성을 고찰하였다. 더욱이 메쉬 전극의 특성을 보다 향상시키기 위해 Al₂O₃와 SiO₂를 메쉬 전극표면에 코팅하여 제작된 셀의 광전변환 특성을 비교 조사하였다. 실험 결과에 의하면, Al₂O₃를 Sol-gel 법으로 코팅한 염료 태양전지의 효율은 3.44[%]로써 코팅처리를 하지 않은 시료보다 0.5[%] 정도 향상됨을 알 수 있었다. 그리고 SiO₂를 코팅한 시료는 코팅처리를 하지 않은 시료보다 오히려 효율이 저하되는 것으로 나타났다. 그 이유로서는 SiO₂의 전기전도성이 Al₂O₃에 비해 낮아서 광 전극 층에서의 셀 내의 전하전송 능력이 현저히 저하되기 때문인 것으로 보여 진다. 금속 메쉬 전극을 이용한 TCO-less DSCs의 효율향상을 위해 최적의 산화물 코팅재료에 대한 연구가 좀 더 진행되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 경성대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 관계부처에 감사드립니다.

References

- [1] Michael Gratzel, "Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 8, issue 1, pp. 171-185, 2000.
- [2] Youl-Moon Sung, Toshifumi Yuji, "Surface Treatment of TiO₂ Films by Pulse Plasma for Dye-Sensitized Solar Cells Application", IEEE Transactions on plasma science, Vol 35, No. 4, pp. 1010-1013, 2007.
- [3] A. Kay, M. Gratzel, "Low cost photovoltaic modules based

- on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder” Solar Energy Materials & Solar Cells Vol. 44, pp. 99-105, 1996.
- [4] K. Onoda, S. Ngamsinlapasathian, T. Fujieda, and S. Yoshikawa, “The superiority of Ti plate as the substrate of dye-sensitized solar cells” Solar Energy Materials & Solar cells, Vol. 91, pp. 1176-1181, 2007.
 - [5] Y. M. Sung, Otsubo M, Honda, C. H. Park, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, pp. 6563-6568. 2002.
 - [6] L. D. Partain, “Solar cells and Their Applications”, John Wiley Inc., 1995.
 - [7] 팽성환, 김두환, 박민우, 성열문, “티타늄 메쉬 전극구조를 이용한 염료 태양전지 제작”, Trans. KIEE, Vol 58, No 12, pp. 2436-2440, 2009.
 - [8] J. H. Heo, Y. M. Sung, “Synthesis of nanoporous TiO₂ Materials using sol-gel combustion method and its photovoltaic characteristics”, Journal of Electrical Engineering & Technology Vol. 58, pp. 322-326, 2009.
 - [9] Y. M. Sung, “Preparation of Dye-Sensitized Solar Cell using Radio Frequency Sputtering and Sol-Gel Combustion Techniques,” Vol. 3, No. 2, pp.123-125, 2010.

◇ 저자소개 ◇



박민우 (朴民雨)

1957년 9월 14일생. 1984년 인하대학교 금속공학과 졸업. 1988년 미국 NYU-Poly 재료공학과 졸업(석사). 1993년 5월 미국 Arizona 주립대 재료공학 졸업(박사). 1993년 4월 현대전자 반도체 연구소 선임 연구원. 1995년 3월~현재 경성대학교 신소재공학과 교수. 2002년 8월~2003년 7월 미국 University of Michigan, 재료공학과 방문교수.



성열문 (成烈汶)

1966년 11월 2일생. 1992년 부산대학교 전기공학과 졸업. 1994년 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996년 8월 동대학교 대학원 졸업(박사). 1998년 7월 일본 Kyushu대학 Post-doc. 연구원. 1999년 7월 Kyushu 대학 조수. 2006년 2월 Miyazaki 대학 전기전자공학과 조교수. 현재 경성대학교 전기전자공학과 부교수.

관심분야 : 에너지 및 발광재료

Tel : (051)663-4777

Fax : (051)624-5980

E-mail : ymsung@ks.ac.kr