

Ti 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 메쉬 전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 전기 화학적 특성 개선

정행윤^{1,2}, 기현철¹, 구할본^{2,a}

¹ 한국광기술원 광바이오연구센터

² 전남대학교 전기공학과

Enhanced Electrochemical Properties of Dye-sensitized Solar Cells Using Flexible Stainless Steel Mesh Electrodes with Ti Protective Layer

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 December 22, 2014; Revised December 29, 2014; Accepted February 2, 2015)

Abstract: Stainless steel (SS) mesh was used to fabricate photoelectrode for flexible dye-sensitized solar cells (DSSCs) in order to evaluate them as replacements for more expensive transparent conductive oxide(TCO). We fabricated the DSSCs with new type of photoelectrode, which consisted of flexible SS mesh coated with 100 nm thickness titanium (Ti) protective layer deposited using electron-beam deposition system. SS mesh DSSCs with protective layer showed higher efficiency than those without a protective layer. The best cell property in the present study showed the open circuit voltage (Voc) of 0.608 V, short-circuit current density (Jsc) of 5.73 mA cm⁻², fill factor (FF) of 65.13%, and efficiency (η) of 2.44%. Compared with SS mesh based on DSSCs (1.66%), solar conversion of SS mesh based on DSSCs with protective layer improved about 47%.

Keywords: Flexible dye-sensitized solar cells, TCO-less, Protective layer, Ti coating

1. 서론

TiO₂와 같은 다공성 산화물을 기반으로 하는 염료감응형 태양전지는 기존의 실리콘 태양전지에 비교해, 상대적으로 높은 효율성과 저렴한 비용으로 인해 많은 관심을 받고 있다 [1,2].

일반적인 샌드위치 구조의 염료감응형 태양전지는

두 장의 투명 전도성 기판(transparent conductive oxide, TCO)이 필요하다. 지금까지 염료감응형 태양전지에 사용되는 투명전도성 기판의 경우, 550°C의 근접한 소성 온도까지 견딜 수 있다고 알려져 있다 [3]. 또한 기판의 면저항은 300°C 이상의 온도 조건에서 장시간 가열 중에 크게 증가하였으며, 면저항(10~15Ω/sq)은 비교적 높은 편이며, 해당 기판이 1 cm² 보다 큰 경우, 염료감응형 태양전지는 저항이 커짐에 따라 제약을 받을 수 있다.

이러한 TCO 기판의 면저항 증가는 염료감응형 태양전지의 fill factor를 낮게 하는 요인이 된다 [4]. 또한 염료감응형 태양전지에 사용되는 두장의 TCO 기판

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

은 전체 재료비 중 50~60% 정도 소요되는 것으로 추정되고 있다. 염료감응형 태양전지들의 상용화를 위해 TCO 기판을 금속 기판으로 교체하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 금속 기판으로 대체된 염료감응형 태양전지의 광전변환효율 개선에 있어 상당한 연구의 결과가 발표되고 있다 [5,6]. 그러나 금속물질을 사용하게 됨에 따라 불투명하게 되며, 기판으로 들어오는 빛이 투과되기 힘들게 된다. 따라서 광전극면 또는 상대전극의 전도성 기판 대신 금속 시트로 대체된다. 염료감응형 태양전지의 높은 전기화학적 특성을 위해서 전도성 기판은 낮은 면저항과 높은 투명성을 지녀야 한다. 금속 물질로 대체한 기판과 달리, 스테인레스 스틸(stainless steel) 메쉬는 투명성, 높은 비표면적, 우수한 유연성, 최대 600°C까지의 열 안정성 및 저가격의 장점을 가지고 있다 [7-9]. 그러나, 스테인레스 스틸 메쉬 기반의 염료감응형 태양전지에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다 [10].

본 연구에서는 스테인레스 스틸 메쉬를 이용하여 염료감응형 태양전지의 전도성 기판을 대체하였고, SS 메쉬의 고온 소성 중 산화를 방지하고자 보호층으로 저렴하고 전도성이 우수한 티타늄 (titanium, Ti) 금속을 스테인레스 스틸 메쉬에 형성하기 위해 전자-빔 증착법을 사용하였다 [11]. 스테인레스 스틸 메쉬를 이용한 염료감응형 태양전지를 제작하여 전기적 특성분석을 하였고, 스테인레스 스틸 메쉬의 보호 역할을 하는 티타늄의 유무에 따른 염료감응형 태양전지의 특성을 비교 분석 하였다.

본 연구에서 제안된 구조의 모식도를 그림 1에 나타내었다.

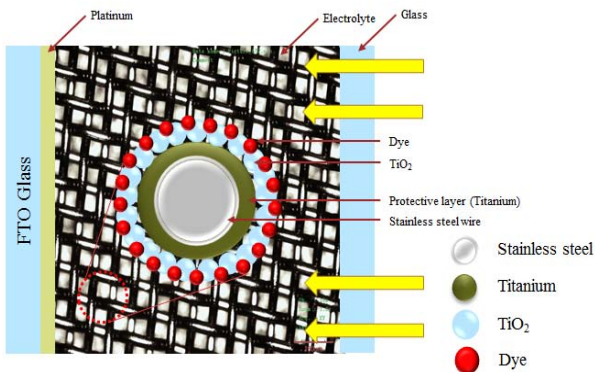


Fig. 1. Scheme images of DSSCs with Ti coated stainless steel mesh electrodes.

2. 실험 방법

2.1 티타늄 증착

본 연구에 사용된 스테인레스 스틸 메쉬는 300 카운트 타입(SUS 304, YuZe Wire Mesh)을 사용하였다.

스테인레스 스틸 메쉬를 세척하기 위해 아세톤 (acetone, Dongwoo fine chem)과 IPA (isopropyl alcohol, Dongwoo fine chem)에 각각 15분 동안 초음파 처리하였다. 초음파 처리된 메쉬는 100°C의 건조기에 15분 동안 건조하여 사용하였다.

전극으로 사용된 스테인레스 스틸 메쉬 크기는 50×50 mm로 진행하였고, 메쉬 보호막인 티타늄 증착 시 챔버 내의 진공장비의 진공도 1×10^{-6} Torr 이하를 유지하도록 하였고, 증착 속도는 2 Å/sec로 유지하였다. 티타늄 증착 두께는 약 100 nm로 증착 하였으며, 염료감응 태양전지를 제작하기 위하여 1.3×1.5 mm로 절단하여 사용하였다.

2.2 TiO₂ 분말 합성 및 페이스트 제조

본 연구에서 사용된 TiO₂ 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 1시간 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 TiO₂ 분말을 얻었다.

염료감응형 태양전지의 광전극은 합성한 TiO₂ 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

제조한 TiO₂ 페이스트를 닥터블레이드 방법을 이용

하여 보호층이 없는 스테인레스 스틸 메쉬와 티타늄 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 메쉬에 0.25 cm^2 의 크기로 코팅하고 450°C 에서 30분 동안 열처리하였다.

그림 2는 본 연구의 스테인레스 메쉬 위에 광전극 제작 공정도이며, 그림 2(a)와 (b)는 보호층이 없는 스테인레스 스틸 메쉬와 티타늄 보호층이 형성된 스테인레스 메쉬에 TiO_2 를 450°C 에서 30분 동안 열처리한 후의 이미지이다. 보호층 형성 전 후에 따라 열처리를 하였을 경우 스테인레스 스틸 메쉬의 색 변화가 확연히 차이가 나는 것을 알 수 있다. 열처리하여 얻어진 TiO_2 박막은 N719 ((Ruthenizer 535 bis-TBA, cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) bis(Tetrabutyl ammonium), Solaronix) 염료를 에탄올 용매에 0.5 mM 로 제조한 후 4시간 동안 침지시켜 염료를 흡착하여 광전극을 제작하였다.

상대전극은 백금 촉매 졸 (Pt catalysts sol, Solaronix)을 광전극 제작 방법과 동일한 닥터블레이드 방법으로 전도성 기판에 코팅하여 450°C 에서 30분 동안 열처리하여 제작하였다. 제작된 스테인레스 스틸 메쉬를 이용한 광전극 상단에 소다라임 글라스를 커버 글라스로 사용하였으며, 하단에 상대전극을 샌드위치 모양으로 조립하였고, 그 사이에 I/I3의 산화/환원 종으로 3-MPN (3-methoxy propionitrile, WaKo) 10 ml 용매에 LiI (lithium iodide, Aldrich), I_2 (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 M 의 비율로 하여 12시간 동안 교반하여 용해시킨 전해질을 주입하여 염료감응형 태양전지 단위 셀을 제작하였다.

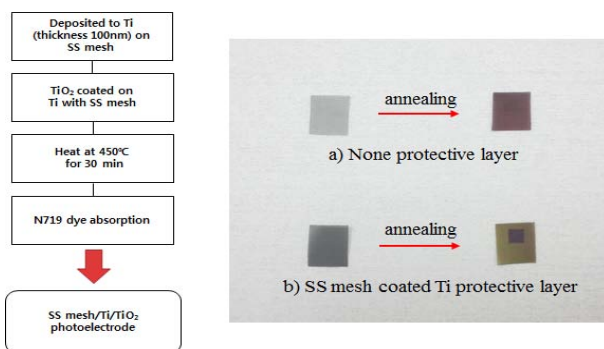


Fig. 2. Process of Ti coated SS mesh electrodes (left) and (a) non protective layer electrode heated at 450°C for 30 min and (b) Ti protective layer electrode heated at 450°C for 30 min (right).

2.4 분석 방법

보호층이 없는 스테인레스 메쉬와 티타늄 보호층이 형성된 스테인레스 메쉬의 단면과 표면은 주사전자현미경 (S-4700, Hitachi, Japan)을 통해 분석되었으며, 스테인레스 메쉬의 화학종 분석은 에너지 분산형 X-선 분광기 (S-4700, Hitachi, Japan)를 통해 분석되었다.

제작된 염료감응 태양전지는 내부저항을 관찰하기 위하여 임피던스 분석기 (ZAHNER IM6, Germany)를 이용하였고 측정 조건은 $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 의 주파수 영역에서 5 mV 의 진폭으로 측정하였다. 제작된 염료감응 태양전지의 전기적 특성인 개방전압 (Voc), 전류밀도 (Jsc), 충전율 (FF) 및 광전변환효율 (η)의 측정은 $1,000 \text{ W Xenon}$ 램프와 $AM 1.5 \text{ G}$ 필터가 장착된 솔라 시뮬레이터 시스템 (Polaronix K300, McScience, Korea)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

보호층이 없는 스테인레스 메쉬와 티타늄 보호층이 형성된 스테인레스 메쉬에 코팅된 TiO_2 의 FE-SEM 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3의 (a)는 보호층이 없는 스테인레스 메쉬의 표면이며 (b)는 티타늄 보호층이 형성된 스테인레스 메쉬의 표면 이미지이다. 그림 3(b)의 표면 이미지로 티타늄 형성을 알 수 없으므로 단면 (그림 3(c))을 측정하여 티타늄 형성을 확인하였다. 그림 3(d)는 티타늄 보호층이 형성된 스테인레스 메쉬 전극에 코팅된 TiO_2 의 표면 이미지이다. FE-SEM 결과 스테인레스 스틸 메쉬에 보호층 티타늄과 TiO_2 가 코팅이 되었음을 확인하였다.

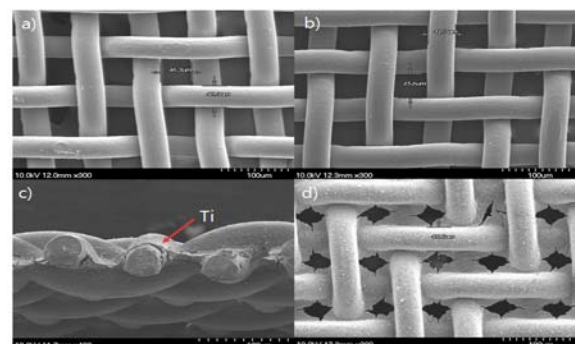


Fig. 3. FE-SEM images of (a) SS mesh, (b) Ti coated SS mesh surface, (c) Ti coated SS mesh cross section, and (d) Ti coated SS mesh TiO_2 coated electrode.

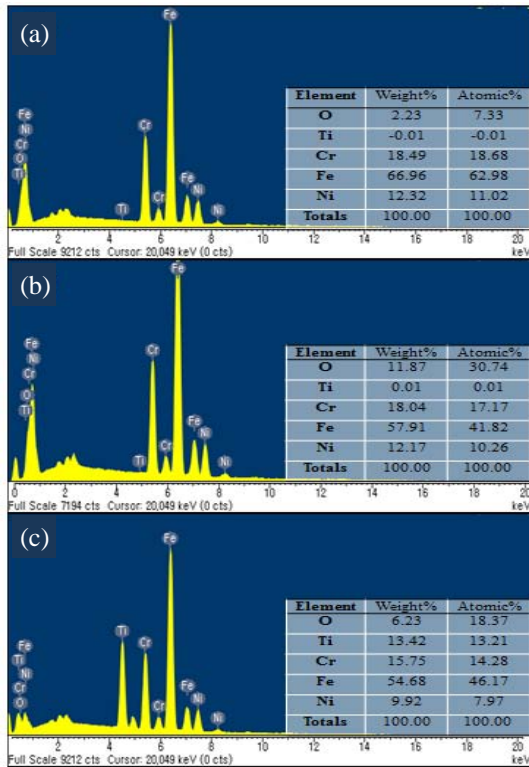


Fig. 4. EDX of Ti (a) bare SS mesh, (b) none protective layer electrode heated at 450 °C 30 min, and (c) Ti protective layer electrode heated at 450 °C for 30 min.

티타늄 보호층의 형성에 따른 스테인레스 스틸 메쉬의 산화 영향을 알아보고자 EDX를 측정하였다. 보호층이 없는 스테인레스 스틸 메쉬와 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 메쉬 전극의 소성 전 후의 EDX 스펙트럼을 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a), (b)는 각각 소성 전 후의 스테인레스 스틸 메쉬 전극이고, 그림 4(c)는 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 메쉬 전극의 소성 후 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 Ti, Cr, Fe, Ni 및 O 피크를 확인하였다. 스테인레스 스틸 메쉬 소성 전 후와 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 메쉬의 산소 함량은 각각 7.33, 30.74 및 18.37%로 나타났다. 이로 인해 보호층 형성으로 스테인레스 스틸 메쉬 전극의 산화를 억제시킴으로써 염료감응형 태양전지로 적용하였을 시 fill factor의 증가로 광전변환효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

보호층이 없는 스테인레스 스틸과 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 메쉬 전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 성능을 비교 고찰하기 위해 전압-전류 곡선을

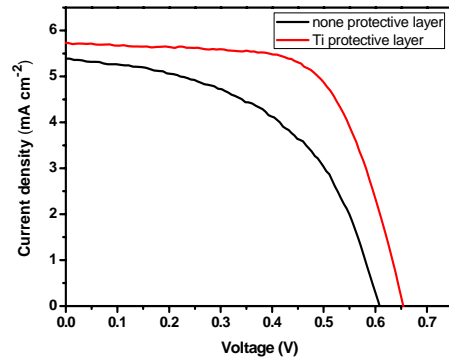


Fig. 5. Photocurrent-voltage curves for none protective SS mesh and Ti protective SS mesh based DSSCs.

Table 1. Photovoltaic parameters of none protective SS mesh and Ti protective SS mesh based DSSCs.

Sample name	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	Fill Factor (%)	Efficiency (%)
none protective layer	0.608	5.34	50.70	1.66
Ti protective layer	0.654	5.73	65.13	2.44

그림 5에 나타내었고, 표 1은 측정된 값을 정리하여 나타내었다. 보호층이 없는 스테인레스 스틸 전극을 이용한 염료감응 태양전지는 V_{oc} 0.608 V, J_{sc} 5.34 mA cm⁻², fill factor 50.70%, efficiency 1.66%를 나타내었으며, 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 전극을 이용한 염료감응 태양전지는 V_{oc} 0.654 V, J_{sc} 5.73 mA cm⁻², fill factor 65.13%, efficiency 2.44%를 나타내었다. 이는 앞서 언급하였듯이 티타늄 보호층이 이용한 염료감응 태양전지는 메쉬 전극의 산화를 억제함으로써 저항이 낮아짐에 따라 fill factor의 증가로 광전변환효율 향상의 결과로 나타난 것이다. 티타늄 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 메쉬 전극의 경우 보호층을 형성하지 않은 전극에 비해 47%의 광전변환효율 증가를 보였다.

보호층이 없는 스테인레스 스틸 메쉬를 이용한 염료감응 태양전지는 메쉬와 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 메쉬를 이용한 염료감응 태양전지의 계면 특성을 변화시키기 위해 임피던스를 측정하였다. 보호층이 없는 스테인레스 스틸 메쉬와 보호층이 형성된 스

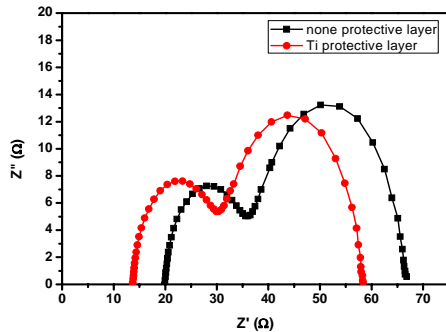


Fig. 6. EISs of none protective SS mesh and Ti protective SS mesh based DSSCs.

Table 2. EISs parameters of none protective SS mesh and Ti protective SS mesh based DSSCs.

Sample name	$R_s(\Omega)$	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$
none protective layer	19.87	16.16	30.08
Ti protective layer	13.65	16.29	28.43

테인레스 스틸 메쉬의 임피던스 나이퀴스트 선도를 그림 6에 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 [12]. 보호층이 없는 스테인레스 스틸과 보호층이 형성된 스테인레스 스틸 메쉬 전극의 R_s 저항은 각각 19.87 Ω 과 13.65 Ω 의 값을 얻었으며, 보호층의 형성으로 보호층이 없는 스테인레스 스틸 메쉬에 비해 저항이 낮아지는 것을 확인하였다.

이 결과로 보호층의 형성으로 스테인레스 스틸 메쉬를 보호함으로써 산화를 억제할 경우 약 31% 이상의 계면 저항을 줄일 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 고가의 TCO를 대체하고자 저가의 스테인레스 스틸 메쉬를 이용하여 플렉서블 염료감응

형 태양전지의 적용을 위해 전도성 기판으로 사용하였다. 또한 스테인레스 스틸 메쉬의 산화를 방지하고자 보호층으로 티타늄을 전자-빔 증착 방법을 이용하여 증착하였으며, 염료감응형 태양전지로 제작하여 전기화학적 특성을 비교 분석하였다. FE-SEM 측정으로 통하여 티타늄 보호층의 형성과 TiO_2 코팅을 확인하였으며, 보호층을 형성하였을 경우 스테인레스 스틸 메쉬의 산화를 억제하는 것을 확인하였다. 전압-전류 곡선 특성에서 보호층이 없는 염료감응형 태양전지와 보호층이 형성된 염료감응형 태양전지의 광전변환효율은 각각 1.66%와 2.44%로 나타났고, fill factor는 각각 50.70%와 65.13%로 나타났다. 이에 따라 임피던스 특성에서 보호층의 형성으로 스테인레스 스틸 메쉬의 산화 억제로 인해 낮은 저항을 나타냈다.

결과적으로 보호층이 형성된 스테인레스 스틸로 제작된 염료감응형 태양전지는 R_s 의 낮은 저항을 확인하였고, 이에 따라 전압-전류 곡선에서 fill factor의 증가와 광전변환효율 또한 향상된 결과를 나타냈다.

REFERENCES

- [1] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] M. Gratzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **164**, 3 (2004).
- [3] T. Kawashima, H. Matsui, and N. Tanabe, *Thin Solid Films*, **445**, 241 (2003).
- [4] T. Y. Cho, C. W. Han, and S. G. Yoon, *J. Alloy. Compd.*, **578**, 609 (2013).
- [5] X. Fang, T. Ma, M. Akiyama, G. Guan, S. Tsunematsu, and E. Abe, *Thin Solid Films*, **472**, 242 (2005).
- [6] H. G. Yun, Y. S. Jun, J. D. Kim, B. S. Bae, and M. G. Kang, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 133311 (2008).
- [7] M. Biancardo, K. West, and F. C. Krebs, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **187**, 395 (2007).
- [8] V. Vijayakumar, A. D. Pasquier, and D. P. Birnie III, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **95**, 2120 (2011).
- [9] X. Huang, P. Shen, B. Zhao, X. Feng, S. Jiang, H. Chen, H. Li, and S. Tan, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **94**, 1005 (2010).
- [10] X. Fan, F. Wang, Z. Chu, L. Chen, C. Zhang, and D. Zou, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 073501 (2007).
- [11] C. H. Park, J. Y. Choi, M. S. Choi, Y. K. Kim, and H. J. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, **197**, 223 (2005).
- [12] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, and L. Han, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **182**, 296 (2006).