

염료감응형 태양전지의 효율향상에 관한 연구

† 김희제 · 석영국 · 김민철*

† 부산대학교 대학원 전자전기과, * 부산해양항만청 사무관

A Study on the Efficiency Improvement of Dye Sensitized Solar Cell

† Hee-Je Kim · Young-Kuk Seok · Ming-Chul Kim*

† Graduate school of Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

요 약 : 외부적으로 직렬 및 병렬로 접속된 50개의 DSSC로써 새로운 8 V DC 전원을 만들었다. 한 개의 DSSC는 5.2×2.6 cm(유효면적 8 cm^2) 약 4.2%의 효율을 보이며, 전기화학적 임피던스 분석법 및 I-V 곡선으로 특성이 분석되었다 또한 펄스형 Nd:YAG 레이저 빔을 활용하여 투명 도전층을 식각함으로써, 최종효율 약 4.5%를 달성하였다.

핵심용어 : 염료감응형 태양전지, 직렬·병렬 접속, 전기화학적 임피던스 분석법, 입력광 대 전류변환 효율

ABSTRACT : A novel 8 V DC power source with an external series-parallel connection of 50 Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) has been proposed. One DSC has the optimized length to width ratio of 5.2×2.6 cm and an active area 8 cm^2 (4.62×1.73 cm) which attained a conversion efficiency of 4.2 %. From the electrochemical impedance spectroscopic analysis, it was found that the resistance elements related to the Pt electrode and electrolyte interface behave like that of diode and the series resistance corresponds to the sum of the other resistance elements. In addition, the TEMoo mode pulsed Nd:YAG laser beam is used to improve the incident photon to current efficiency (IPCE) of DSSC. From this result, this novel 8V-0.38A DC power source shows stable performance with an energy conversion efficiency of about 4.5 % under 1 sun illumination (AM 1.5, Pin of 100 mW/cm^2).

KEY WORDS : dye-sensitized solar cell, series-parallel connection, electrochemical impedance spectroscopic analysis, incident photon to current conversion efficiency

1. 서 론

최근 지속적으로 상승하고 있는 유가와 늘어나는 CO₂ 가스의 배출로 인한 환경 문제로 인해 세계 각국은 대체 에너지 분야에 큰 관심을 두고 많은 연구를 추진하고 있다. 특히 반영구적이고 친환경적이면서 재생 가능한 에너지원인 태양을 근간으로 하여 태양광 발전이 주목을 받고 있다.

DSC는 식물의 광합성 원리를 기초로 전기를 생산하고 있으며, 샌드위치 구조로 투명전극(F doped SnO₂, FTO), 나노입자의 다공질 TiO₂, 염료 고분자층으로 구성된 광전극과 투명전극 및 백금(Pt) 박막으로 구성된 상대전극, 그리고 두 전극 사이를 산화환원용 전해질 용액으로 채우고 있는 구조이고 태양광이 전지에 입사되면 에너지를 흡수해 여기된 염료 고분자가 전자를 방출해 TiO₂의 전도대로 보냄으로써 발생하는 기전력을 외부 부하에 전달하는 형태로 동작한다[1-4]. 대면적화에 따른 저

항 성분은 높은 효율을 가로막는 원인이 되고 있다. 이러한 이유 때문에 단위 셀들을 적절한 방법으로 직·병렬 연결한 모듈 형태가 대면적 DSC의 상용화를 위하여 요구되고 있는 실정이다. 또한 더욱 효율을 향상시키기 위하여, TEMoo 모드를 가진 펄스형 Nd:YAG 레이저 빔을 활용하여 투명 도전층인 Fluorine doped tin oxide (FTO) 층을 식각하고, 은 그리드 층을 형성시켰다. 본 연구에서는 단위 셀들을 직·병렬 연결한 새로운 모듈을 구성하기 위하여, 각각의 셀의 가로·세로 비에 대한 최적화 및 외부적인 연결 구조에 대해 연구하였으며, 최적화된 DSC 셀 50개를 이용하여 8V-0.38A DC 전원을 구성하였다.

2. 실험방법

2.1 광 전극의 제작

나노 입자의 다공성 TiO₂ paste는 Degusa P25를 사용하였으며 Doctor-blade 방법을 이용하여 광전극에 TiO₂ 필름을 도포

하였다. TiO_2 층의 단면적을 최대화 하는 다공질 구조를 형성하기 위해 도포된 TiO_2 필름은 $450^\circ C$ 의 온도에서 30분간 소성하였다. 이렇게 소성된 TiO_2 는 다공질 구조를 형성하여 전체 표면적이 넓어져 더 많은 염료를 흡착시킬 수 있게 된다. 소성이 끝난 뒤, 염료 분자층 생성을 위해 광전극을 20mM 농도의 염료(N719)에 상온에서 24시간 침착시킨다. 이후 99.9% 에틸알콜에 20여분간 침지시켜 염료고분자의 단분자층을 형성하였다.

2.2 DSSC의 제작 및 I-V 특성 측정

태양전지 특성을 나타내는 단락 전류(I_{sc})와 개방 전압(V_{oc})은 1 sun($100mW/cm^2$) 조건의 Xenon 램프 아래에서 Keithley 2400 source meter를 이용하여 측정하였다. 또한 전해질과 맞닿아 있는 Pt 상대전극의 전기적인 특성을 알아보기 위해서 Galvanostat/Potentiostat (EG&G 273A)와 lock in amplifier (EG&G 5210)와 함께 동작하는 Cyclic Voltammetry로 특성을 측정하였다. 셀의 AC 임피던스는 1kHz에서 10MHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 Pt 상대전극의 특성

백금이 증착되지 않은 FTO 투명전극을 DSC의 상대전극으로 사용할 경우, 상대전극의 촉매 작용이 우수하지 않기 때문에 DSC의 성능이 떨어지게 된다. 일반적으로 상대전극의 백금 필름의 두께가 두꺼울수록 백금 입자의 크기가 커지며 필름의 표면 저항이 작아져 전도성이 좋게 된다. 백금 입자의 크기에 따라 백금 필름의 표면적이 달라지는데 백금 필름이 100nm 두께 이상이 되면 넓은 표면적과 우수한 촉매 작용을 확보하게 된다. 또한 200nm 두께 이하에서는 백금 필름이 두꺼울수록 표면 저항이 계속 떨어지나 그 이상이 되면 표면 저항의 크기가 변화가 없게 된다. 그러므로 백금 필름의 두께가 200nm 이상으로 두꺼워질 경우 상대전극의 촉매 작용과 백금의 전도성에 의한 DSC 효율 증가의 정도가 거의 차이가 없게 된다. 따라서 본 연구에서는 백금의 넓은 표면적과 백금 입자의 상호 작용에 의한 촉매 작용을 지니고 아울러 표면 저항이 가장 작은 두께인 200nm로 백금 필름을 증착하였다.

그림 1은 200nm 정도의 두께의 백금 필름이 증착된 상대전극의 SEM 사진이다. 백금 상대전극의 두께가 100nm 일 때 입자 크기가 약 14nm 인데 반해 RF sputtering 방법으로 200nm 정도의 두께의 백금 필름의 입자 크기는 약 60nm가 됨을 이 그림을 통해 확인할 수 있다. 또한 four point probe 방법으로 상대전극의 표면 저항을 측정했을 때 상대전극의 백금 필름 두께가 100nm 일 때 표면저항이 단위 면적당 4Ω 인데 반해 백금 필름 두께가 200nm 일 때는 표면 저항이 단위 면적당 2Ω 으로 측정되었다. 이렇게 낮은 값의 상대전극의 표면 저항 값은 상대전극에서의 전자 이동도를 증가시키기에 충분한 값이다.

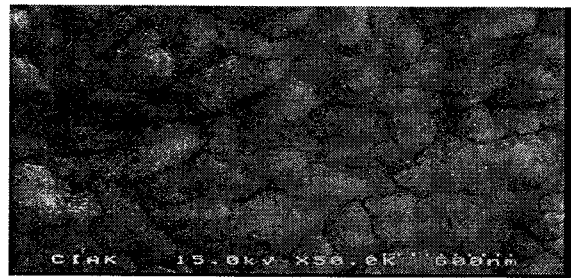


그림 1 백금이 200nm 두께로 증착된 상대전극의 SEM 이미지
Fig. 1 SEM image of 200 nm thickness Pt counter electrode.

3.2 가로-세로 길이의 비율에 따른 DSC의 I-V 특성

일반적으로 효율 향상을 위한 DSC의 광전극과 상대전극의 넓이와 유효면적을 위한 최적의 구조가 존재한다. 따라서 본 논문에서는 가로-세로 길이의 비율에 의한 영향을 측정하기 위하여 동일한 $8cm^2$ 의 유효면적을 가지는 8종류의 DSC를 각각 1:6, 1.2:5, 1.5:4, 2:3, 3:2, 4:1.5, 5:1.2, 6:1의 가로-세로 길이의 비율로 나누어 제작한 후 단락전류(I_{sc})와 개방전압(V_{oc})값의 변화를 통해 셀의 특성을 비교·분석하였다.

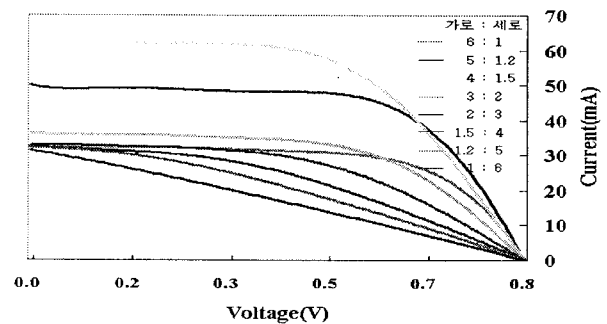


그림 2 가로-세로 길이의 비에 따른 DSC 셀의 I-V 특성 곡선
Fig. 2 I-V characteristics of DSC cells with different width-length ratios

그림 2는 동일한 유효면적($8cm^2$)을 가지면서 가로-세로 길이 비율이 서로 다른 DSC의 I-V 특성 곡선이다. 측정 결과, V_{oc} 는 0.8V 정도로 비슷했지만 길이 비율에 따라 전류나 효율 등 전반적인 면에서 큰 차이를 보였다. 5:1.2, 4:1.5, 3:2의 비율에서는 FF뿐만 아니라 출력전류에서 많은 차이가 있었고, 나머지 비율에서는 V_{oc} , I_{sc} 가 비슷했지만 FF 차이로 출력전류에서 다른 결과를 보였다. 세로의 길이가 가로의 길이보다 매우 큰 6:1의 경우는 전극 간의 거리는 가까워 전지 내부에서 전극까지의 전자 이동은 원활하지만 외부 부하로 이어진 전극의 길이가 길어지므로 표면 저항 성분이 커지게 되어 이 경우 또한 출력 전류가 낮아진다. 결국 이러한 결과들은 셀의 가로-세로 비율에 따른 전하 수집 능력 차이에서 온다고 볼 수 있다. 전하 수집은 전하 이동율과 전하 재결합율에 의해 결정되므로 밀리 세컨드 단위로 이루어지는 상대적으로 느린 전하 이동에 대해 전하의 재결합이 이루어지지 않기 위해서는 상대 전극에서의 산화·환원

반응은 나노 세컨드 단위로 이루어져야 한다. 또한 비록 상대전극에 거의 동일한 두께의 백금 필름이 사용되었더라도 촉매 반응 최적의 구조는 최소의 저항을 가짐으로써 가장 큰 I_{sc} 와 전력을 생산하는 태양전지의 구조라는 것을 말하고 실험을 통해 이는 4:1.5의 가로-세로 길이 비율을 갖는 태양전지임을 확인할 수 있었다. 이 때의 효율이 약 4.2%임을 확인하였다. 본 연구에서는 이렇게 최적 가로-세로 길이의 비율을 갖는 DSC를 모듈 구성을 위한 단위 셀로 결정하였다. 그림 3은 8V-0.38A DC 전원을 구성하기 위한 단위 셀의 개략도를 나타낸다.

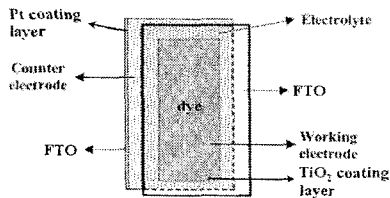


그림 3 단위 DSC 모듈 제작을 위한 단위셀 단면도
Fig. 3 The cross sectional view of a single DSSC fabrication

3.3 Cyclicvoltagram과 전기화학적 임피던스 분석

cyclic-voltammetry의 측정은 상대전극의 표면과 전해질 사이에 일어나는 전기 화학적 표면 반응을 분석하는데 도움을 준다. 환원 반응은 상대전극과 전해질의 경계면에서 일어난다. 전해질 내부에서 일어나는 환원 반응은 다음과 같다.

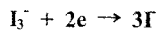


그림 4는 유효면적이 8cm^2 이고 최적의 가로-세로 길이 비율 4:1.5를 가진 DSC의 전기화학적 임피던스 분석(EIS) 결과이다. 일반적으로 전해질을 포함하고 있는 DSC의 전기화학적 임피던스 스펙트럼은 1kHz와 10MHz의 주파수 범위에서는 3개의 반원이 나타난다.

이 사실은 그림 4에 나와 있는 것처럼 단위 면적당 8Ω 정도의 표면 저항이 FTO의 면적이 넓어질수록 그에 비례적으로 증가하는 사실에서 확인할 수 있다.

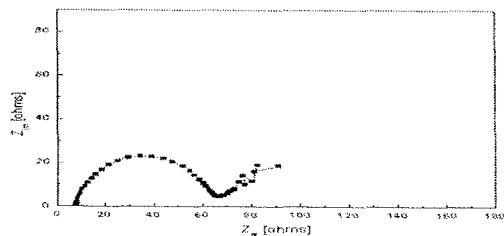


그림 4 유효면적 8cm^2 의 최적 가로-세로 길이 비율 4:1.5를 가진 DSC의 전기화학적 임피던스 분석 스펙트럼
Fig. 4 Electrochemical impedance spectrum of a DSC having 8cm^2 active area and 4:1.5 length to width ratio.

하지만 R_d 의 저항 성분은 1kHz 이하의 저주파 대역에서 나타나기 때문에 본 연구에서는 측정할 수 없었다. 그림 4에서 보여지

는 반원은 백금이 증착되어 있는 상대전극에서 일어나는 전하 이동에 관한 임피던스로 단위 면적당 8Ω 에서 70Ω 사이의 값을 지니고 있어 다이오드의 임피던스 성분과 동일하다. 또한 이것은 상대전극에서 일어나는 산화-환원 반응의 촉매작용의 능력을 나타내는 계수이기도 하다.

3.4 펄스형 Nd:YAG 레이저에 의한 FTO 층의 식각

그림 5의 펄스형 Nd:YAG 레이저의 출력경을 통하여 나오게 되는 빔의 직경은 6.00mm이며, 핀 홀을 사용하여 최대 빔 직경을 2.00mm까지 줄였다. 그리고 최종적으로 집광기를 통하여 빔 에너지의 집중도를 높여 FTO 표면 식각을 위한 반복적인 실험을 수행하였다. 펄스 반복을 제어 프로그램을 C-언어로 작성하여, PIC one-chip microprocessor에 탑재하여 외부적으로 키보드에 입력시켜 pps를 조절하였다. 또한 집광된 레이저 빔의 위치는 고정된 상태에서 X-Y 테이블의 이동속도를 변화시켜 가며 식각특성을 파악하였다. X-Y 테이블의 안정적인 동작과 탈조 방지를 위해 Mitsubishi electronics의 400W급 HC-PQ43 시리즈의 AC 서보 모터를 사용하였다. 특히 HC-PQ43 시리즈는 분해능이 4000 p/rev에 이르는 엔코더를 탑재하여 다양한 구동조건에서도 부드러운 운전이 가능하다. 일정한 속도로 진동 없이 시료를 이동시키기 위하여 속도를 최대한 늦춰 1.11 mm/s의 이동속도로 실험을 진행하였다. 최적 이동속도에서 커패시터에 충전되는 전압과 펄스 반복율을 조절하면서 반복적인 실험을 수행하였다. 전압과 펄스 반복율이 증가하면 계산된 식에 따라 레이저 빔 에너지도 증가한다. 레이저 빔이 FTO 박막 층에 도달하여 표면 온도가 증가하게 되고, 끓는점까지 도달하면 표면이 기화하기 시작하므로, 기화 시점의 부근에서 실험을 진행하며 최적의 파라메타를 도출하였다. 커패시터에 충전되는 전압은 100V 단계로 승압시켜 가며, 600V에서 1200V까지 변화시켰으며, 펄스 반복율은 최소 5 pps에서 최대 15 pps까지 가변시켜 가며 최적의 펄스 반복율을 도출하였다.

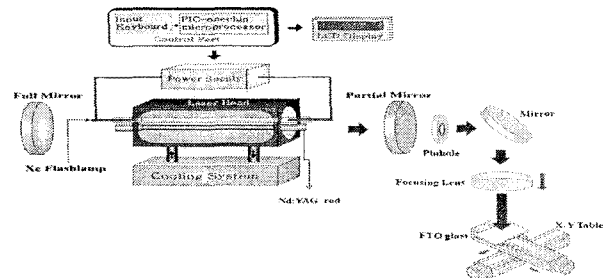


그림 5 식각용 펄스형 Nd:YAG 레이저 시스템
Fig. 5 A pulsed Nd:YAG laser system for ablation of FTO layer.

식각된 FTO의 표면은 전자 주사 현미경(SEM: scanning electron microscope, Hitachi S-4200)으로 관찰하여 그림 5에 나타내었다. 그림 6의 (a)는 (b)의 조건에 비해 전압이 낮고, 핀

홀 직경이 커서 식각된 부분이 매끄럽지 못함을 보여주고 있다. 일반적으로 Fresnel 수가 0.5 ~ 2인 경우 회절 손실은 크나 TEM₀₀ 모드를 만들기 쉽다고 알려져 있다. 위 식에 대입해 보면, 핀 홀 개구 직경이 2.00mm, 6.00mm 일 때, 각각 NF는 1.11, 9.95이다. 그림에서 볼 수 있듯이 개구직경이 작은 경우 Gaussian 에너지 분포를 가지는 TEM₀₀ 모드이므로 최적의 식각 상태를 보이고 있다.

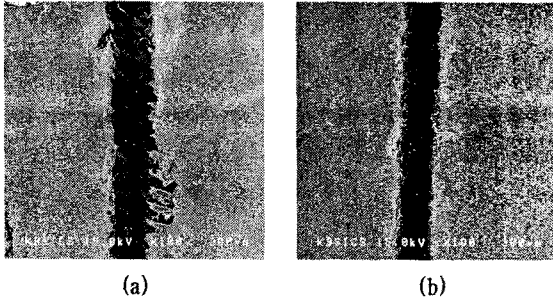


그림 6 FTO 식각 면의 주사 현미경 사진
 Fig. 6 The SEM photo of FTO ablation.
 (a) 600V, 10 pps, 1.11 mm/s and d=6.00mm
 (b) 1000V, 10 pps, 1.11 mm/s and d=2.00mm

3.5 외부 직·병렬 연결한 8V-0.33A DC 전원

일반적으로 단위 셀은 DSC 모듈 및 패널을 구성하기 전에, TiO₂ 염료, 전해질 등의 개개의 인자가 DSC 효율에 미치는 효과를 연구함으로써 DSC 성능을 테스트 하는데 사용되어 왔다. 이것은 상업화 단계 이전의 실험실 수준에서 모듈의 장시간 내구성 구축과 모듈의 최적화를 위해서 필수적인 과정이다. 외부 연결형 모듈은 대량 생산의 이점을 안고 DSC 모듈의 새로운 구조로서 인식되고 있다.

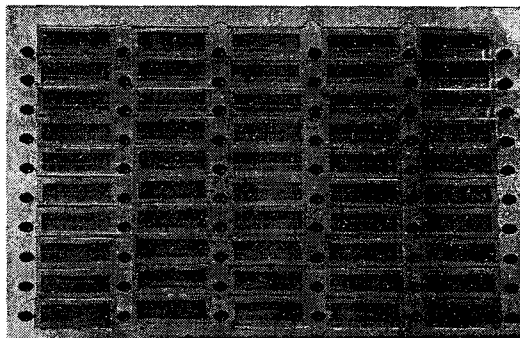


그림 7 실제 구성된 8V DC 전원의 모습
 Fig. 7 The real photo of the 8V DC power source

그림 7은 본 연구에서 구성한 모듈로서 거의 동일한 출력을 가지는 유효 면적 8cm²를 가진 DSC 단위 셀들을 앞서 언급한 최적 가로-세로 길이 비율 4:1.5를 적용시켜 제작한 후 50개를 외부 직·병렬 조합하여 구성한 것이다. 모듈의 성능이 외부 직·병렬 조합 및 연결 저항 성분에 민감하다는 사실은 매우 중요하다. 셀을 직렬연결로만 연결할 경우 Thevenin 회로 분석에 의해 전체 전압이 비례적으로 증가하게 된다. n개의 셀을 직렬

로 연결할 경우 전체 전압은 nV_s로 증가하고 셀의 내부 저항 역시 nR로 증가하게 된다. 따라서 전체적으로 전압은 증가하나 전류가 낮아지게 되어 실용적인 전력을 얻기가 어려워진다. 이에 따라 전류를 증가시키기 위한 방법으로 병렬연결을 사용한다. 이렇게 함으로써 외부 부하에 전달할 전류를 증가하여 전체적으로 사용할 수 있는 전력을 얻을 수 있게 된다. 따라서 본 연구에서는 10개의 셀을 직렬연결하고 이것을 5개로 병렬연결하여 외부 직·병렬 조합을 구성하여 외부 연결 저항 성분이 가장 작도록 설계되었다. 모듈 구성시 사용한 DSC는 최적 가로-세로 길이 비율 4:1.5를 적용시킨 것으로 50개의 단위 셀의 평균 출력 전압 0.8V, 평균 출력 전류 약 65mA로 나타났으며 평균 효율은 그림 9와 같이 약 4.5%로 나타났다. 그리고 이러한 셀들을 외부 직·병렬 조합한 후 모듈의 출력 전압은 8V이며 출력 전류는 약 0.38A로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 DSC 모듈 구성을 위한 단위 셀의 최적 가로-세로 비율을 찾아내기 위해 서로 다른 가로-세로 비율을 가진 DSC를 Doctor-blade 방법을 이용하여 제작하였다. 이때 DSC 셀의 유효 면적은 8cm²(4.62cm × 1.73cm) 이며, 본 연구에서 얻어진 최적 가로-세로 비율 4:1.5로 설정한 결과 표준 광원 하에서 4.2% 정도의 효율을 기록하였다. DSC의 등가회로 분석에 의해 모듈의 저항 성분이 작도록 설계하여 50개의 단위 셀을 10개의 직렬연결과 5개의 병렬연결로 DSC 모듈을 구성하였으며 단위 셀의 경우 보다 FF가 60%에서 63% 정도로 상승하였으며 식각효과를 포함하면 광전 변환 효율은 약 4.5%까지 증가하였다. 이를 통해 외부형 연결형 모듈이 DSC를 상용화하기 위한 모듈의 새로운 구조의 하나로서의 가능성을 확인할 수 있었다. 그러므로 앞으로 지속적인 연구가 계속된다면 가까운 미래에는 더 높은 광전변환 효율을 가지는 DSC 모듈을 구성할 수 있을 것으로 기대되며, 이러한 기술력이 집목된다면 다양한 전원장치에 활용할 수 있을 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

- [1] Michael Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 164, Iss. 3, pp. 3-14, June 2004.
- [2] Michael Grätzel, "Photochemical cells", *Nature*, Vol. 414, pp. 338-344, November 2001.
- [3] Brian O'Regan, Michael Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, Vol. 353, pp.737-740, October 1991.
- [4] John B. Asbury, Encai Hao, Yongqiang Wang, Hirendra N. Ghosh, and Tianquan Lian, "Ultrafast electron transfer dynamics from molecular adsorbates to semiconductor nanocrystalline thin films", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, Iss. 20, pp. 4545-4557, 2001.