

실외 발전을 위한 염료감응형 태양전지의 봉지재 개발

기현철¹, 홍경진^{2,a}

¹ 한국광기술원 레이저연구센터

² 광주대학교 전기전자공학과

Developing Sealing Material of a Dye-Sensitized Solar Cell for Outdoor Power

Hyun-Chul Ki¹ and Kyung-Jin Hong^{2,a}

¹ Laser Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 61007, Korea

² Department of Electrical & Electronic Engineering, Gwangju University, Gwangju 61743, Korea

(Received October 15, 2016; Revised October 26, 2016; Accepted October 26, 2016)

Abstract: DSSC (dye-sensitized solar cell) is expected to be one of the next-generation photovoltaics because of its environment-friendly and low-cost properties. However, commercialization of DSSC is difficult because of the electrolyte leakage. We propose thermal curable base on silicon resin and apply a unit cell and large area (200×200 mm) dye-sensitized solar cell. The resin aimed at sealing of DSSC and gives a promising resolution for sealing of practical DSSC. In result, the photoelectric conversion efficiency of the unit cell and the module was 6.63% and 5.49%, respectively. In the durability test result, the photoelectric conversion efficiency of the module during 500, 1,000, 1,500 and 2,000 hours was 0.73%, 0.73%, 1.82% and 2.36% respectively. It was confirmed that the photoelectric conversion efficiency characteristics are constant. We have developed encapsulation material of thermal curing method excellent in chemical resistance. A sealing material was applied to the dye-sensitized solar cell and it solved the problem of durability the dye-sensitized solar cell. Sealing material may be applied to verify the possibility of practical application of the dye-sensitized solar cell.

Keywords: Dye-sensitized solar cell, Silicon resin, Sealing, Durability, Thermal curable

1. 서 론

염료 감응 태양 전지(Dye-sensitized solar cell, DSSC)는 1991년 O'Regan and Grätzel 발견 이후 기존의 실리콘에 비해 투명도, 색상 변화 및 낮은 제조 비용 등의 여러 장점으로 태양전지 연구 및 산업 분야에 대한 상당한 관심을 끌었다 [1-3].

염료감응형 태양전지는 기본적으로 두 개의 투명 전도성 산화물(transparent conduction oxides, TCO)의 전극 샌드위치 배열에 의해 형성된 박막 태양 전지이다. 수십 마이크로미터 두께의 메소포러스(mesoporous)한 이산화티탄층, 착색 전극인 염료와 다른 TCO 상에 미세하게 분할된 백금의 상대전극으로 구성되어있다. 또한 이산화티탄층과 상대전극 공간은 산화 환원 매개체로, 아세토 니트릴 등의 저점도의 유기 용매 중에서 통상 요오드 혼합물을 요오드를 함유하는 유기 전해질로 채워져 있다.

이러한 염료감응형 태양전지는 환경 친화적이고 저가격의 제조 특성으로 차세대 태양 전지 중 하나로 주

a. Corresponding author; tronichkj@gwangju.ac.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

목 받은 바가 있다. 그러나 현재 염료감응형 태양전지의 태양전지 시장 진입에 가장 큰 문제점은 타 태양전지에 비교하여 낮은 효율과 액체 전해질 사용에 따른 누수에 의한 내구성이 문제이다. 낮은 효율문제는 소재 및 구조 개선으로 현재 많이 개발되어 지고 있다. 그러나 내구성 문제를 해결하기 위하여 사용되는 액체 전해질을 준고체 전해질이나 고체 전해질로 대체하는 기술 개발이 진행중에 있으나 두 전해질을 사용할 경우 광전변환율이 감소한다는 문제점이 발생한다.

염료감응형 태양의 내구성 문제를 해결하기 위하여 공기로부터 수분 차단을 위한 봉지기술이 개발되고 있다. 사용되는 봉지재료는 주로 glass frit 또는 heating tape을 이용하고 있으나, 온도에 영향을 많이 받기 때문에 장시간 사용이 불가능하다 [4-8].

따라서 국내외적으로 염료감응형 태양전지의 봉지물질 개발을 진행중에 있다. 본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 내구성 문제를 해결할 수 있는 실리콘 기반 봉지재를 제조하여 염료감응형 태양전지 단위셀과 20×20 cm 모듈에 적용하여 실외발전 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 염료감응형 실리콘 기반 봉지재 제조

본 연구에서 염료감응형 태양전지의 봉지재를 위하여 저가격의 실리콘 수지 기반 봉지재를 제조하였다. 처음으로 실리콘 수지 합성을 위한 원료로 phenyl계 실란 모노머(monomer)를 선택하였으며, 모노머 선택은 실리콘 수지의 투명성 및 내화학성의 변화를 확인하며 phenyl 함량에 따라 최적의 모노머를 선택하였다. 두 번째로는 실리콘 수지 합성을 위한 실란 모노머와 가교제 역할을 위한 실란 커플링제를 선택하였다. 실란 커플링제 선택에서 phenyl, vinyl기 실란을 vinyl계 monomer에 0.5% 비율로 1시간 동안 믹싱한 후 epoxy, amino계 실란을 0.1%비율로 투입을 하여 vinyl 실란 monomer의 말단 부분을 terminated 하는 방식으로 전처리 공정을 진행 후 methyl계 실란 monomer와 합성 반응을 실시하였다. 세 번째로는 실리콘 레진과 phenyl계 실란 모노머를 투입 후 45°C 까지 승온하여 10분간 교반 후 커플링제로 vinyl기 실란을 3% 투입하여 30분간 free mixing 후 phenyl silane을 2% 투입 후 5분간 교반을 하였다.

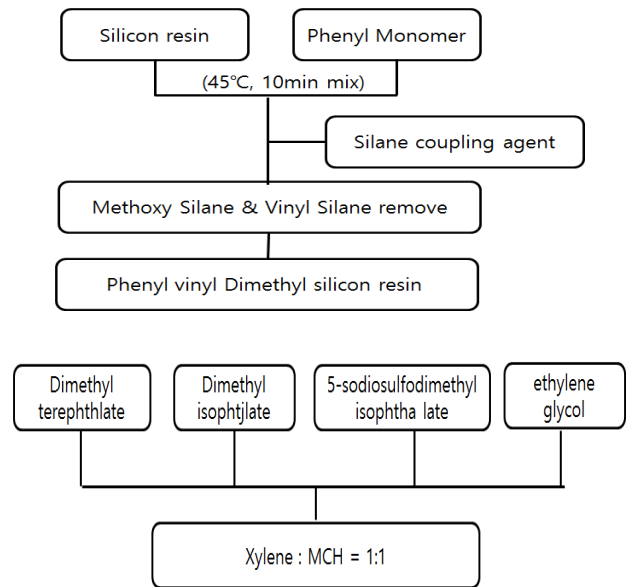


Fig. 1. Silicone-based sealant process for dye sensitized solar cell sealing. (a) Phenyl vinyl dimethyl silicon resin and (b) three copolymer rubber.

그리고 반응에서 발생하는 methoxy기 실란과 잔류하는 vinyl계 실란을 제거하기 위하여 dimethyl poly siloxane을 투입 후 85°C 승온 후 10분간 교반을 하여 흡착 제거하는 방법을 사용하였다. 네 번째로는 봉지재의 열경화 방식을 위한 3공중합 고무계 수지를 위한 공중합을 실시하였다. Dimethyl terephthalate, dimethyl isophthalate, 5-sodiumsulfodimethyl isophthalate와 ethylene glycol을 사용하여 공중합을 실시하였고, 공중합 시 용매는 xylene, MCH을 1:1로 혼합하여 사용하였다. 최종적으로 제조되어진 phenyl vinyl dimethyl 실리콘 레진과 3공중합 고무계 수지를 합성하여 봉지재를 완성하였다. 그림 1에서는 실리콘 수지 기반 염료감응형 태양전지 봉지재의 공정도를 나타내었다. 봉지재의 접착력을 향상하기 위하여 Cyclosiloxane D4 (Makepolo)을 첨가하였다.

2.2 TiO₂ 분말 합성 및 페이스트 제조

본 연구에서 사용된 티타니아 나노분말 합성을 위한 초기물질로는 TTIP (titanium tetra-isopropoxide, 99.95%, Junsei Co.)를 용매로 증류수를 사용하였으며 50°C로 설정된 반응조를 이용하여 300 rpm에서 혼합하였다. 촉매로는 염산(HCl, Sigmaaldrich Co.)

을 사용하였으며 나노분말의 분산을 위하여 TBAOH (tetrabutylammonium hydroxide, Sigma aldirh)를 첨가하였다. 이러한 초기 반응은 Sol-Gel법으로 진행하였고, 합성된 물질을 수열반응기에 주입 후 나노분말의 입자크기와 결정상을 제어하기 위하여 48시간 후 암모니아수를 첨가하였고, 48시간 200°C에서 교반하여 형성하였다. 형성된 졸은 120°C의 공기 분위기에서 28시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 아게이트 몰탈(agate-mortar, 막자사발)로 분쇄하였다.

2.3 염료감응형 태양전지 제작

염료감응 태양전지의 단위 셀(1.3×1.3 cm)를 제작하였고, 태양전지의 상용화를 위하여 200×200 mm의 모듈 제작하였다.

셀 제작에 있어서 광전극 부분은 제조한 TiO₂ 페이스트를 닥터블레이드 방법을 이용하여 세척한 투명 전도성 fluorine-doped tin oxide (FTO, 8 Ω/sq, Pilkington) 기판에 코팅하였고 450°C에서 30분 동안 열처리하였다. 염료는 붉은색 계열의 N719 (Ruthenizer 535 bis-TBA, CIS-diisothiocyana to-bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) bis (Tet rabutyl ammonium))이다. 염료는 에탄올 용매에 0.5 mM로 12시간 동안 용해하여 제조하였고, 제조된 광전극을 4시간 동안 침전시켜 염료를 흡착시켰다.

실링제를 적용하기 전에 상대전극은 백금 촉매(Pt catalysts sol, Solaronix, Switzerland)을 닥터블레이드 방법으로 FTO 기판에 코팅하였고 450°C에서 30분 동안 열처리하여 제작하였다. 실링제는 상대전극을 도포 하지 않는 부분에 같은 방법으로 도포하였고, 광전극과 상대전극을 샌드위치 모양으로 전해질을 주입하여 염료감응형 태양전지 셀을 제작하였다. 그리고 모듈 제작은 전도성 기판인 FTO 유리를 제단한 후 설계된 셀 수에 맞게 레이저 패터닝을 하였고, 패터닝이 된 FTO 유리기판 가장자리에 천공을 형성하여 전해질 주입구를 확보하였다. 레이저 패터닝된 FTO를 초음파 세척기를 이용하여 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 세척하였고 수분을 제거한 후 120°C에서 5분간 건조시켰다. 세척된 기판위에 광전극을 5회 인쇄하였고, 상대전극은 2회를 인쇄하였다. 그리드의 경우 16 μm 두께로 제어하였다. 인쇄된 FTO 전극기판을 450°C에서 소성시켰으며, 소성 후 기판의 온도가 상온에 가까워진 후 염료에 담지해서 흡착하였다. 광전극과 상대전극은 본 연구에서 개발된 봉지재를 이용하여 접합하였

으며, FTO 기판 천공부분으로 전해질 주입 후 밀봉과정을 통해 염료감응형 태양전지 모듈을 제작하였다.

2.4 봉지재 물성 특성 및 염료감응형 태양전지 장기 안정성 테스트

제조된 염료감응형의 봉지재의 부착력 향상을 위하여 부착력향상제의 투입 하였다. 제조된 실리콘 기반 봉지재의 물성변화를 관찰하기 위하여 부착력 테스트와 점도를 병행하여 측정하였다. 접착력 테스트 방법은 알루미늄과 알루미늄 접착면에 봉지재를 2×2 cm로 도포 후 2 kgf의 압력으로 압착을 하여 접착력 테스트 시편을 제작을 하였으며, 최대하중 500 kgf의 만능재료 시험기를 이용하여 테스트를 진행 하였다. 테스트 시편은 접착 향상제를 초기 봉지재 비율 대비 1.5%, 2% 2.5%, 3% 투입된 최종 봉지재를 이용하여 제작 후 테스트를 진행하였다. 점도 테스트는 점도테스터(Brook Field사)를 이용하여 측정하였다.

제조된 염료감응형 태양전지의 장기안정성 테스트를 위하여 현재 사용되고 있는 열흡착 방식과 제조된 봉지재를 적용한 염료감응형 태양전지 cell을 제작하여 heat-humidity test (JIS-C8938-B-2) 방식인 일정습도(85±5%), 고온(85±2°C)하에서 2,000±12시간 후 장기수명 예측 테스트를 진행하였다.

열흡착 방식, 열경화 방식에 대하여 초기, 500 hr, 1,000 hr, 1,500 hr 그리고 2,000 hr이 지난 후 광전기 화학 반응형 태양전지의 I-V 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

염료감응형 봉지재의 접착력 테스트와 점도 결과를 표 1에 나타내고 있다. 접착력 테스트 결과 접착력 향상제를 투입 비율이 1.5%에서 21.1 kgf, 2%에서 47.2 kgf, 2.5%에서 94.6 kgf, 3%에서 89.1 kgf로 측정되었다. 측정값을 확인한 결과 접착 향상제의 투입 비율은 2.5%에서 최적을 나타내고 있었으며, 투입비율이 3%에서는 접착력이 감소하게 되는 것은 접착 향상제의 투입량이 수지 대비 기본이 되는 실리콘 수지보다 높게 되어 역반응이 진행되어 가교 결합을 방해된다고 판단된다.

초기 점도 측정값은 30,000 cp로 이내로 측정되었으며, 장기 안정성 테스트를 위하여 온도 25°C, 습도 50% 상태에 5일간 방치한 후 측정값은 접착력 향상제

Table 1. Adhesion and viscosity test results of encapsulant.

Adhesion enhancer input ratio (%)	Adhesion (kgf)	Initial viscosity (cp)	After viscosity (cp)
1.5	21.1	21,000	21,500
2	47.2	22,000	22,500
2.5	94.6	25,000	26,000
3	89.1	29,000	37,000

투입비율 3%를 제외하고 26,000cp 이하였으며, 모든 시료에서 스크린 인쇄 방식에 사용이 가능한 점도임을 확인하였다. 열흡착 방식과 제조된 실리콘 봉지재(열경화)에 대하여 초기, 500 hr, 1,000 hr, 1,500 hr 그리고 2,000 hr이 지난 후 염료감응형 태양전지의 I-V 특성을 측정하였고, 그 결과를 그림 2, 그림 3에 각각 나타내었고 시간별 광전변화효율 변화율을 표 2에 나타내었다.

기존 열흡착 방식의 경우 2,000 시간이 지난 후 초기 광전변화 효율의 변화율은 최소 0.65%에서 최대 4.25%의 변화를 보였으며 평균적으로 1.83%의 변화율을 예측할 수 있었다. 본 연구에서 제조된 실리콘 수지 열경화 방식의 실링제의 경우 최소 0.45%에서 최대 1.53%의 변화를 보였고, 평균적으로 0.77%의 변화율을 예측할 수 있었다.

현재 주로 사용하는 열흡착 방식과 본 연구에서 제조된 봉지재를 염료감응형 태양전지 단위셀에 적용하였을 경우 1~2% 이내의 변화율을 예측할 수 있었고, 본 연구에서 제조한 봉지재는 기존의 사용되는 열흡착 방식보다 장기 수명 예측 테스트에서 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 열흡착 방식의 경우는 tape 형식으로 태양전지의 제조자의 수동방식으로 적용되기 때문에 많은 편차를 보이고 공정 시간이 많이 걸리는 단점이 있다. 그러나 본 기술 개발에서 제조된 실링제의 경우 광전기화학 반응형 태양전지의 제조 방법인 스크린 프린팅 방식을 같이 적용하기 때문에 균일한 광전변화효율의 변화율이 보인다고 할 수 있다.

염료감응형 태양전지의 20×20 cm 모듈의 광전변화 효율은 초기 5.49%의 효율을 나타내었다.

모듈의 장기안정성 테스트 결과를 표 3에 나타내었으며 초기 광전변화효율 대비 변화율을 그림 4에 도식하였다. 본 연구에서 제조된 실리콘 기반 봉지재를 염료감응형 태양전지의 셀과 모듈에 적용하여 장기 안정성 테스트 결과 상용화에 적합함을 확인할 수 있었다.

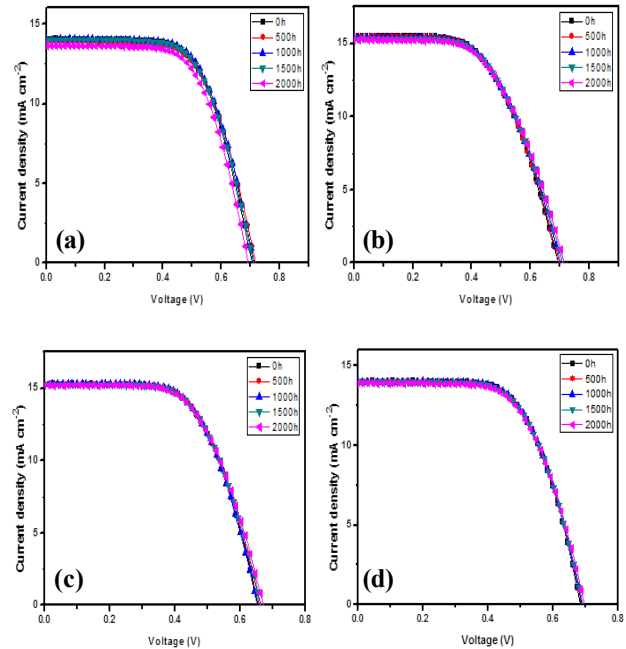
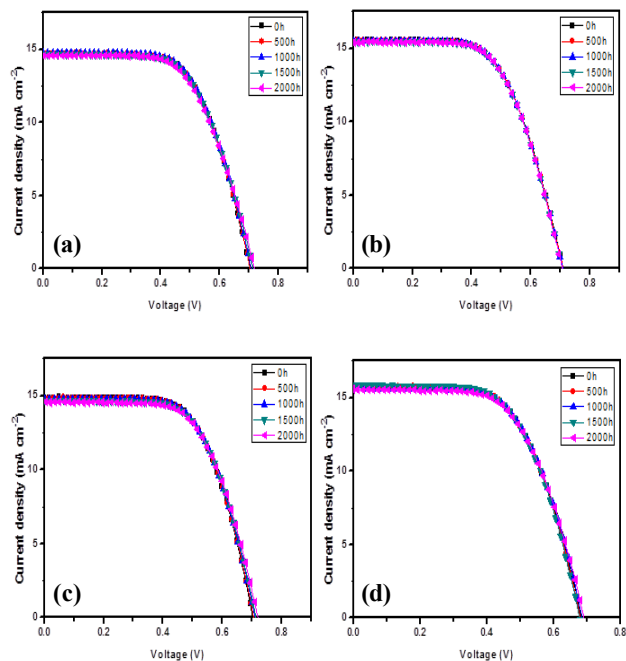
**Fig. 2.** I-V characteristics of the application DSSC to sealing material of heat adsorption method. (a) Sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, and (d) sample 4.**Fig. 3.** I-V characteristics of the application DSSC to sealing material of silicon resin method. (a) Sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, and (d) sample 4.

Table 2. The rate of change of the photoelectric conversion efficiency by sealing method. (a) Heat adsorption method and (b) silicon resin method.

(a)

Sample	0 hr	500 hr	1,000 hr	1,500 hr	2,000 hr	Rate (%)
S1	6.36	6.35	6.32	6.26	6.09	4.25%
S2	6.14	6.14	6.13	6.13	6.10	0.65%
S3	6.18	6.18	6.18	6.17	6.14	0.65%
S4	6.18	6.16	6.14	6.12	6.07	1.78%

(b)

Sample	0 hr	500 hr	1,000 hr	1,500 hr	2,000 hr	Rate (%)
S1	6.51	6.50	6.49	6.43	6.41	1.53
S2	6.72	6.70	6.69	6.69	6.68	0.65
S3	6.67	6.66	6.66	6.65	6.64	0.45
S4	6.61	6.60	6.60	6.59	6.58	0.45

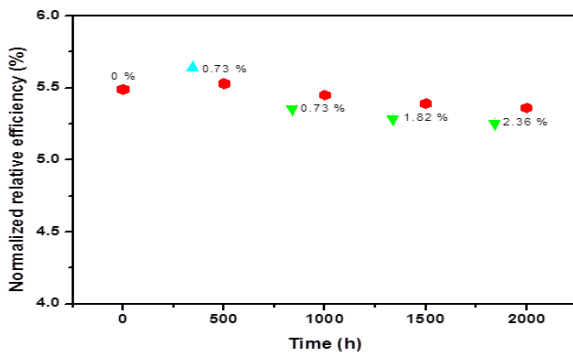


Fig. 4. I-V characteristics of the application DSSC module (200×200 mm) to sealing material of silicon resin method.

Table 3. The results of long-term stability of the dye-sensitized solar cells to sealing material of silicon resin method.

0 hr	500 hr	1,000 hr	1,500 hr	2,000 hr	Rate (%)
5.49	5.53	5.45	5.39	5.36	2.36%

4. 결론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 내구성 향상을 위하여 실리콘 수지 기반의 봉지재를 개발하고, 이를 염료감응형 태양전지 셀 및 모듈에 제작하여 태양전지의 내구성 문제를 해결하였다.

특히 염료감응형 태양전지 봉지재를 위하여 실리콘 기반 수지와 3공중합 고무 수지와 실리콘의 합성을 통하여 접착력 및 내화학성이 우수한 봉지재를 제조할 수 있었다

또한, 제조된 실리콘 기반 봉지재를 기본 열흡착 방식과 비교를 위한 장기 안정성 테스트 결과 셀의 경우 초기 변화율과 비교하여 0.45%로 우수한 특성을 나타내었고, 모듈의 경우 2.36%로 우수한 장기 안정성 특성을 나타냈다. 따라서 본 연구에서 제조된 봉지재를 염료감응형 태양전지에 적용함으로써 태양전지의 내구성 문제를 해결할 수 있다고 판단된다.

REFERENCES

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1038/353737a0>]
- [2] B. O'Regan and M. Grätzel, *Chemical Physics Lett.*, **183**, 89 (1991). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)85104-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)85104-5)]
- [3] E. Alan, C. Liangfan, A. Masud, S. Baosheng, and G. Sheyu, *Solar energy*, **77**, 785 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.08.012>]
- [4] H. C Ki, S. H. Kim, D. G. Kim, T. U. Kim, H. Y. Jung, and J. M. Yoon, *Proc. SPIE 9358* (San Francisco, USA, 2015). [DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2080456>]
- [5] H. Desilvestro, M. Bertoz, S. Tulloch, and G. Tulloch, *Dye-Sensitized Solar Cells* (EPFL Press, Lausanne, 2010).
- [6] R. Sastrawana, J. Beierb, U. Belledina, S. Hemmingc, A. Hinschd, R. Kernd, C. Vetterb, F. M. Petrate, A. P. Schwabe, P. Lechnerf, and W. Hoffmannf, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **90**, 1680 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2005.09.003>]
- [7] R. Sastrawan, J. Beier, U. Belledin, S. Hemming, A. Hinsch, R. Kern, C. Vetter, F. M. Petrat, A. P. Schwab, P. Lechner, and W. Hoffmann, *Photovoltaics*, **14**, 697 (2006). [DOI: 10.1002/pip.700]
- [8] H. Arakawa, T. Yamaguchi, S. Agatsuma, T. Sutou, and Y. Koishi, *Proc. the 23th European Photovoltaic solar energy conference* (Valencia, Spain, 2008).