

그리드 전극을 이용한 염료감응형 태양전지의 효율 향상 연구

서현웅*, 손민규*, 이경준*, 김정훈*, 홍지태*, 김희제*
부산대학교*

A study on the improvement of the efficiency of dye-sensitized solar cell using grid electrode

Hyunwoong Seo*, Min-Kyu Son*, Kyoung-Jun Lee*, Jeonghoon Kim*, Jitae Hong*, Hee-Je Kim*
Pusan National University*

Abstract - 염료감응형 태양전지는 투명성과 광입사각 둔감성 등의 장점을 바탕으로 미래 태양전지 시장을 주도할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 이러한 염료감응형 태양전지의 실용화를 위해서는 고효율 연구뿐만 아니라 대면적화를 통한 용량의 증대 연구도 요구된다. 본 연구에서는 금속 재료로 염료감응형 태양전지 내에 그리드 전극을 삽입함으로써 전자 및 홀의 이동 개선과 확산 이동의 최소화에 의한 손실 감소를 통해 효율 향상을 시도했다. 또한, 투명전극의 레이저 식각을 통해 염료감응형 태양전지의 내부 저항 중 큰 비중을 차지하는 투명전극의 표면 저항도 줄이고자 했다. SEM을 통해 투명전극의 식각 상태를 확인하고, radio frequency 스퍼터를 통해 그리드 전극을 증착한 결과, 기존 셀보다 향상된 출력전류 및 fill factor를 얻을 수 있었고, 약 1%의 효율 증가를 확인할 수 있었다.

1. 서 론

최근 화석 연료 매장량의 감소와 온실 가스 배출 및 환경오염 등에 따라 세계 태양광 발전 시장은 연 30% 이상의 성장률을 기록하며 점차 규모를 키워가고 있다. 현재까지는 결정질 Si 태양전지가 시장의 대부분을 차지해 왔지만, 최근 들어 원자재 부족에 따른 원가 상승으로 인해 경제성의 한계를 드러내기 시작했다. Si 전지의 박막화를 통해 발전단가를 낮추기 위한 시도가 활발히 진행 중이기는 하지만 박막화 할수록 증가하는 kerf loss 때문에 대체에너지의 실용화 기준에 도달하기 어려운 것으로 예상된다. 이에 따라 대안으로 제시되는 것이 염료감응형 태양전지(DSC: dye-sensitized solar cell)이다. 1991년 스위스의 그레첼 교수가 개발한 이래로[1] 염료감응형 태양전지는 지속적인 연구가 세계적으로 진행되고 있다. 나노 단위의 넓은 표면적을 갖는 염료감응형 태양전지는 이론상의 효율이 33%일 뿐만 아니라 광입사각에도 민감하지 않아서 실용화 가능한 효율에 이르면 미래의 태양전지 시장을 주도할 것으로 기대된다.[1-3]

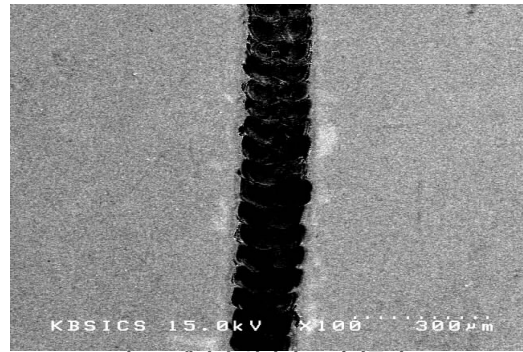
염료감응형 태양전지는 투명전극, 나노입자의 다공질 TiO₂, 염료고분자층으로 구성된 광전극과 투명전극과 백금(Pt)층으로 구성된 상대전극, 그리고 두 전극 사이를 산화환원용 전해질 용액으로 채우고 있는 형태의 샌드위치 구조로 입사된 태양광 에너지를 염료분자가 흡수, 여기되어 전자를 방출하고, 방출된 전자는 TiO₂의 전도대를 지나 전극으로 이동하여 외부 부하에 기전력을 전달하는 원리로 동작한다.[3] 염료감응형 태양전지 연구는 전기, 화학, 재료, 금속 등의 분야가 복합적으로 섞인 것으로 TiO₂의 타입이나 다공성 및 전도성에 관한 연구나 상대전극의 박막 재료에 대한 연구, 전자 방출이 용이하도록 하는 염료의 개발, 안전성을 높여주는 고체 전해질의 개발 등 각 분야에서 효율 향상을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.[4-8] 현재까지의 연구에서 발표된 최고 효율은 그레첼 팀의 11.6%이지만, 이는 단위 셀로서 면적의 확장에 따라 fill factor 및 효율이 저하되는 염료감응형 태양전지의 특성상, 실용화에 충분하다고는 할 수 없는 상태이다. 대면적 셀에서도 어느 정도의 효율을 갖추어 나가는 상태이나 아직 실용화 단계에 이르렀다고 하기에는 부족함이 있다.

따라서, 본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 실용적인 대면적화를 위해 Si 전지와 같이 그리드 전극을 삽입하는 형태의 셀을 제작했다. 그리드 셀은 일반적인 셀과 달리 내부에 금속 그리드 전극이 삽입되기 때문에 전해질과의 접촉으로 인해 발생하는 전자 손실을 방지하는 뛰어난 실링 기술이 필수적이긴 하지만, 전지 전체의 면적을 최소화하고 전자 및 홀의 이동도 개선을 통해 효율을 향상시킬 수 있는 형태의 전지이다. 그리드 전극과 투명 전도층의 적절한 식각을 통해 다양한 직, 병렬 조합이 가능하기 때문에 필요에 따라 다양한 출력을 얻을 수도 있다. 여기에서는 스퍼터링 방법을 이용해 증착이 용이한 백금(Pt)을 그리드 재료로 사용해 유효면적 9cm²의 염료감응형 태양전지를 제작했다.

2. 본 론

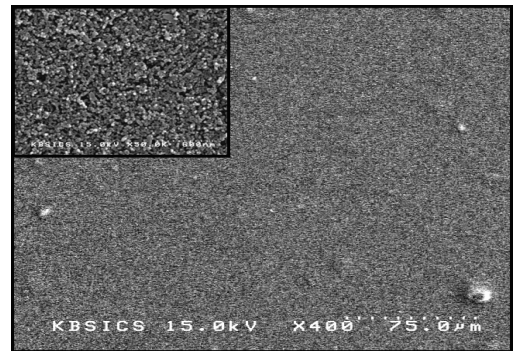
2.1 실험

그리드형 염료감응형 태양전지 역시 일반 셀의 제조공정과 동일하다. TiO₂ 박막 프린팅에 앞서 그리드 전극을 형성하는 공정이 추가되고, 필요에 따라 투명전도 층의 식각 공정이 더해진다. 광전극의 경우, 먼저 투명전극(TCO: transparent conducting oxide)의 전도 층을 Nd:YAG 레이저를 이용해 식각했다.



<그림 1> 레이저 식각된 투명전극의 SEM

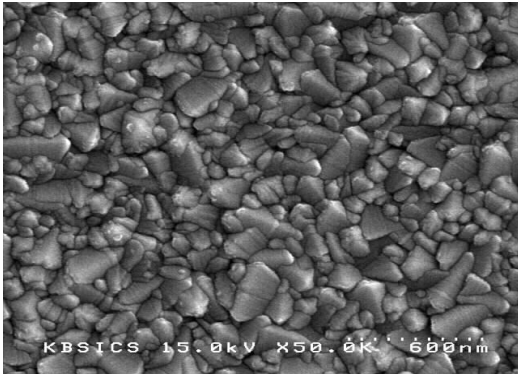
병렬 연결된 그리드 셀을 구성하는 경우, 식각이 반드시 필요하지는 않지만, 식각을 통해 투명전극의 표면저항을 감소시키는 효과가 있기 때문에 여기에서는 레이저 식각 처리를 했다. 그림 1은 레이저 식각된 투명전극의 SEM(scanning electron microscopy, S-4200, Hitachi) 사진이다. 이후, Radio Frequency (RF) 스퍼터 방식으로 Pt 그리드 전극을 증착했다. 3.2×10⁻³ Torr, 100℃에서 180W의 RF sputter power로 약 150초간 스퍼터함으로써 300~400nm 두께의 그리드 층을 얻을 수 있었다. 그리고, 다공질 나노 크기의 균일 TiO₂ 입자를 닥터 블레이드 방법으로 투명전극 위에 50μm 두께로 프린팅하고 450℃, 0.5시간 동안의 소성을 통해 약 13μm 두께의 다공질 TiO₂ 층을 형성했다. 그림 2에 나타났는 TiO₂의 SEM 촬영을 통해 입자 확인 후, 상온에서 N719 염료(cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tertabutylamm onium, RuC₃₈H₅₆N₈O₈S₂)에 광전극을 수 시간동안 침착시키고, 99.9% 에틸알콜(C₂H₅OH)에 20여분간 침지시켜 염료 단분자층을 형성해 광전극을 완성했다.



<그림 2> TiO₂ 박막의 SEM (小: ×50,000, 大: ×400)

상대전극의 경우, sand-blast 공정을 통해 전해질 주입을 위한 pin-hole을 형성하고, 그리드 전극과 마찬가지로 투명전극 위에 RF 스

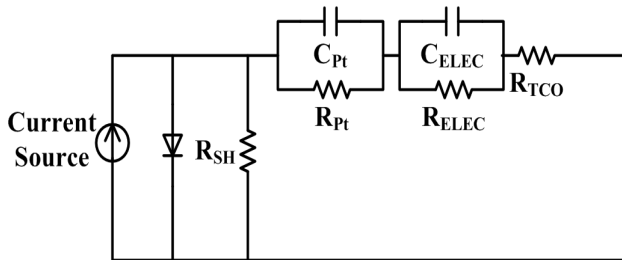
퍼터 방식으로, 2.8×10^{-3} Torr, 100°C , 150W 의 RF sputter power를 인가해 100nm 두께의 Pt 박막 층을 형성했다. 4 probe 방법으로 측정된 상대전극의 표면 저항은 $10\Omega/\text{sq}$ 였으며 그림 3에서 Pt 박막의 SEM 표면 사진을 확인할 수 있다. 위 방식을 통해 제조한 광전극과 상대전극을 $60\mu\text{m}$ 두께의 Thermoplast hot-melt sealing sheet를 사용해 10초 동안 열압착해 실링하고 pin-hole을 통해 산화환원용 전해질을 주입, pin-hole을 실링함으로써 염료감응형 태양전지를 완성했다.



〈그림 3〉 Pt 박막의 SEM ($\times 50,000$)

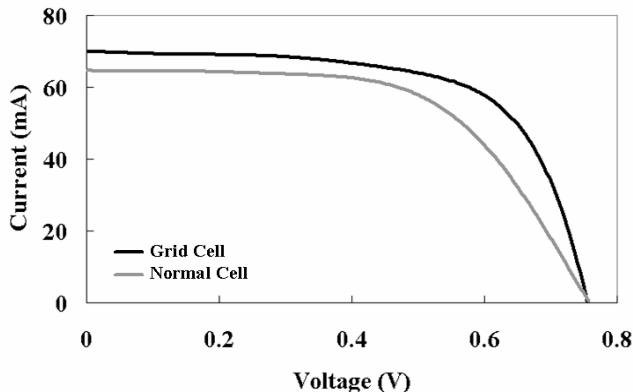
2.2 결과

염료감응형 태양전지의 투명전극 레이저 식각은 앞선 실험에서 효과가 증명되었다.[9] 그림 4는 염료감응형 태양전지의 등가회로로 R_{TCO} 가 투명전극의 표면 저항 성분이다.



〈그림 4〉 염료감응형 태양전지의 전기적인 등가회로

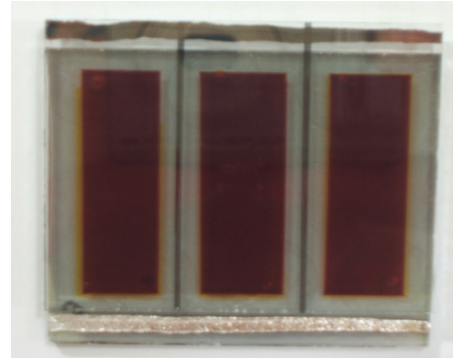
직류 전원으로 동작하는 염료감응형 태양전지의 특성상, 커패시터 성분을 회로 해석에서 무시하면, 회로는 전류원과 다이오드, 하나의 병렬 저항 및 세 개의 직렬 저항으로 간략화된다. 직렬 저항에서 R_{TCO} 의 비율이 일반적으로 40%이기 때문에 투명전극의 표면저항 R_{TCO} 가 작아지면 염료감응형 태양전지 내 직렬 저항이 감소해 출력전류의 향상을 유도할 수 있다.[10-12] 여기에 그리드 전극을 추가함으로써 전자와 홀의 이동을 크게 개선한다. 그리드 전극은 전지 내부의 전자 이동에 있어서 0에 가까운 저항을 보일 뿐 아니라 확산 형태로 이동하는 전극까지의 긴 거리를 단축함으로써 염료감응형 태양전지의 출력전류 및 fill factor 향상을 유도하게 되는 것이다.



〈그림 5〉 그리드형 및 일반형 염료감응형 태양전지의 I-V 커브

실제 제작한 셀의 출력 측정을 통해 위 사실을 확인할 수 있었다. 그림 5는 그리드 전극을 포함한 염료감응형 태양전지와, 동일한 유효 면적 (9cm^2)의 일반형 전지의 I-V 커브를 비교한 것이다. 두 셀 모두 개방 전압(V_{oc})은 0.75V 정도로 유사했으나 단락 전류(I_{sc})에서 7.93% ($64.8\text{mA} \Rightarrow$

70.0mA), fill factor에서 약 $0.1(0.6 \Rightarrow 0.7)$ 의 향상으로 인해 약 1%의 효율 증가($3.24\% \Rightarrow 4.17\%$)를 나타내었다. 앞서 설명한대로, 그리드 전극을 추가한 전지에서 출력전류 및 fill factor 증가가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그림 6은 실제 제작한 그리드형 염료감응형 태양전지의 사진이다.



〈그림 6〉 실제 제작한 그리드형 염료감응형 태양전지

3. 결 론

본 연구에서는 염료감응형 태양전지의 실용적인 대면적화를 위해 그리드 전극을 삽입하는 형태의 셀을 제조했다. 투명전극의 레이저 식각을 통해 투명전극의 표면 저항을 줄이고, 그리드 전극의 삽입을 통해 전자 및 홀의 이동을 개선할 뿐만 아니라 확산에 의한 전자의 이동을 최소화함으로써 염료감응형 태양전지의 출력전류 및 fill factor를 향상시킬 수 있었다. 본 실험에서 제작한 전지는 유효면적 9cm^2 였지만, 더 큰 면적의 전지가 제작 가능한 설비 및 프린팅, 실링 기술 등이 확보되는 경우, 실용적인 전원으로 동작 가능한 염료감응형 태양전지를 얻을 수 있을 것이라 기대한다.

[참 고 문 헌]

- [1] B. O' Regan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", Nature, 353, 737, 1991
- [2] M. Durr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, "Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers", Nature, 4, 607, 2005
- [3] M. Gratzel, "A photovoltaic device structure based on internal electron emission", Nature, 421, 6923, 2003
- [4] Sarmimala Hore, Carmen Vetter, Rainer Kern, Herman Smit and Andreas Hinsch, "Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells", Sol. Energy Mater. Sol. Cell 90, 1176, 2006
- [5] Hyung-Jun Koo, Jihee Park, Beomjin Yoo, Kicheon Yoo, Kyoungkon Kim and Nam-Gyu Park, "Size-dependent scattering efficiency in dye-sensitized solar cell", Inorg. Chim. Acta., 361, 3, 677-683, 2008
- [6] K.J.Jiang, J.B.Xia, N.Masaki, S.Noda, S.Yanagida, "Efficient sensitization of nanocrystalline TiO_2 films with high molar extinction coefficient ruthenium complex", Inorg. Chim. Acta., 361, 783-785, 2008
- [7] S. Ngamsinlapasathian, S. Kulkhaemaruehathai, "Highly efficient dye-sensitized solar cell using nanocrystalline titania containing nanotube structure", J. Photochem. Photobio. A: Chem., 164, 145, 2004
- [8] H. Matsui, K. Okada, T. Kawashima, T. Ezure, N. Tanabe, R. Kawano, M. Watanabe, "Application of an ionic liquid-based electrolyte to a $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ sized dye-sensitized solar cell", J. Photochem. Photobio. A: Chem., 164, 129-135, 2004
- [9] 서현웅, 손민규, 이경준, 김정훈, 김희제, "염료감응형 태양전지의 투명 전극 식각을 통한 효율 향상 연구", 신재생에너지학회 춘계학술대회 논문집, 2008
- [10] L.Han, N.Koide, Y.Chiba, A.Islam, T.Mitate, "Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells: improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reducing internal resistance", C. R. Chimie, 9, 645-651, 2006
- [11] N.Koide, A.Islam, Y.Chiba, L.Han, "improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit", J. Photochem. Photobio. A: Chem., 182, 296-305, 2006
- [12] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, A. Fukui, R. Yamanaka, "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance", Appl. Phys. Lett., 86, 213501, 2005